

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949
(WfGBL S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM
5. NOVEMBER 1951

2630

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 819 854

KLASSE 12⁰ GRUPPE 5⁰¹

p 3717 IV d / 13 o D

Dr. Ernst Peukert, Wesseling (Bez. Köln) und
Dr. Friedrich Hilberath, Wesseling (Bez. Köln)
sind als Erfinder genannt worden

Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff A.G., Wesseling (Bez. Köln)

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere Methanol

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 2. Oktober 1948 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 20. September 1951

Die Priorität der Anmeldung in Frankreich vom 19. September 1947 ist in Anspruch genommen

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Alkoholen, insbesondere Methanol, aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise in eisernen Apparaturen.

5 Die Hochdrucksynthese dieser Produkte aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wird unter Bedingungen durchgeführt, bei denen Kohlenoxyd und Eisen unter Bildung von Eisenpentacarbonyl miteinander reagieren. Hierdurch sind ausgedehnte
10 Teile der Syntheseapparatur, sofern diese aus Eisen angefertigt sind, einem starken Kohlenoxydangriff ausgesetzt.

Die Größenordnung der eisenschädigenden Wirkung ist aus folgendem Versuch ersichtlich, der
15 in einer Apparatur für die Benzinsynthese durch-

geführt wurde, bei der die durch Kohlenoxyd gefährdeten Teile aus einem normalen, wasserstofffesten Stahl mit 3% Chrom angefertigt waren.

Es wurde mit einem Reaktionsgas gearbeitet, daß 15% Kohlenoxyd enthielt. Die Temperaturen
20 innerhalb der Apparatur lagen zwischen 30 und 375°, der Arbeitsdruck betrug 200 at. Das in einer Menge von 2000 l stündlich erzeugte Methanol hatte Eisengehalte bis zu 60 mg/l. Die aus der
25 Apparatur im Methanol herausgetragene Eisenmenge betrug mithin bis zu 120 g/h oder 2,6 kg täglich. Da etwa die gleiche Eisenmenge auf dem Wege der Reaktionsgase zum Katalysatorgefäß als Carbynol abgetragen und am Katalysator zersetzt
30 wurde, betrug der tägliche Eisenverlust der Appa-

ratur etwa 5 kg. Am Röhrenbündel des Wärmeaustauschers zeigte sich nach 30tätiger Betriebszeit eine starke Abtragung der Rohrwandungen, die sich bei weiterem Betrieb bald zu Durchfressungen gesteigert hätte. Zu beachten ist, daß dieses schlechte Ergebnis mit einem schwach chromlegierten, also weniger kohlenoxydempfindlichen Material als reinem Eisen erzielt wurde.

Es ist daher verständlich, daß man für die Alkoholdrucksynthese üblicherweise Apparaturen verwendet, bei denen die durch den Kohlenoxydangriff gefährdeten Teile aus kohlenoxydfesten Metallen, wie Kupfer oder hochlegierten Stählen, hergestellt sind. Diese Notwendigkeit ist für die praktische Durchführung der Synthese verteuern und erschwerend, besonders in den Ländern, die über kein Vorkommen an Kupfer und Buntmetallen, die als Legierungsbestandteile für Edelmetalle in Frage kommen, verfügen. Es hat daher besonders in Deutschland an Versuchen nicht gefehlt, diese Werkstoffe durch Eisen zu ersetzen. Es konnten jedoch bisher keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden.

Der Erfinder hat die Frage der Eisenkorrosion durch Kohlenoxyd einem genauen Studium unterzogen. Er hat hierbei bestätigt gefunden, daß die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen unter den Normalbedingungen der Methanolsynthese knapp oberhalb 100° einsetzt, zwischen 200° und 250° am stärksten ist und daß sich oberhalb 300° die theoretischen Gleichgewichte sowohl von der Bildungs- als auch Zersetzungssseite her schnell einstellen. Die Gleichgewichtskonzentrationen von Eisencarbonyl in Abhängigkeit von der Temperatur und dem CO-Partialdruck sind aus den Abb. 1 und 2 zu ersuchen. Beide Abbildungen zeigen, daß die Eisencarbonylbildung mit steigendem Kohlenoxydpartialdruck ganz erheblich zunimmt und die Eisencarbonylzersetzung durch Temperatursteigerung begünstigt wird.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse werden auch die ungünstigen Ergebnisse des geschilderten Versuches verständlich, wie an Hand der Abb. 3, die die Führung der Reaktionsteilnehmer in einer Syntheseapparatur und die vorkommenden Temperaturen zeigt, erklärt werden kann. Das die Apparatur durchströmende, bei seinem Eintritt 15% Kohlenoxyd enthaltende Reaktionsgas durchschreitet sowohl auf seinem Hinweg zum Katalysatorgefäß wie auch auf dem Rückweg das Temperaturgebiet zwischen 100 und 300°. Es kommt so zweimal zu einer intensiven Bildung von Eisencarbonyl, die sich in einem erheblichen Materialverschleiß, besonders am Röhrenbündel des Wärmeaustauschers und an den drucktragenden Wandungen der Hochdruckgefäße äußert. Darüber hinaus entstehen noch folgende Schäden. Das auf dem Hinweg zum Katalysatorgefäß entstandene Eisencarbonyl zersetzt sich, sobald mit fortschreitender Erhitzung die Gleichgewichtskonzentration überschritten wird, vor allem im Katalysatorraum zu Eisen und Kohlenoxyd. Das führt zu einer Verschmutzung des Katalysators, die sich besonders

störend auswirkt, weil das abgeschiedene Eisen sich größtenteils als dichte Haut auf dem Katalysator festsetzt und dessen katalytische Wirkung herabmindert. Andererseits fördert das feinverteilte Eisen unerwünschte Nebenreaktionen, insbesondere die Bildung von Methan. Schließlich werden die Eisencarbonylanteile, die in dem austretenden Gas enthalten sind, von dem sich flüssig abscheidenden Fertigprodukt gelöst und erschweren die im Anschluß durchgeführte Verarbeitung auf Reinprodukt.

Der Erfinder hat die Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Reaktionen miteinander verglichen. Das Ergebnis ist aus der Abb. 4 zu entnehmen, die an Hand einiger für den praktischen Methanolbetrieb zugeschnittener Beispiele nicht nur die weit größere Kohlenoxydpartialdruckabhängigkeit der Carbonylreaktion erkennen läßt, sondern darüber hinaus zeigt, daß eine bei gleichbleibendem CO-Partialdruck vorgenommene Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes die Methanolbildung fördert, jedoch die Carbonylkonzentration herabsetzt.

Ausgehend von diesen Feststellungen und Überlegungen hat der Erfinder gefunden, daß man Alkohole, insbesondere Methanol, aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen auch in eisernen Apparaturen herstellen kann, wenn man in der gesamten dem Kohlenoxydangriff ausgesetzten Apparatur so tiefen Kohlenoxydpartialdruck anwendet, daß kein die Apparatur gefährdender Kohlenoxydangriff stattfinden kann, daß man jedoch gleichzeitig im heißen Katalysatorraum höheren Kohlenoxydpartialdruck anwendet.

In Ausübung der Erfindung wurde die Höhe des noch tragbaren Kohlenoxydpartialdruckes ermittelt. Es wurde festgestellt, daß man beispielsweise bei der für die Carbonylbildung günstigen Temperatur von 250° und einem Druck von 600 at unbedenklich eine Eisenapparatur anwenden kann, wenn man einen Kohlenoxydpartialdruck von 21 at anwendet. Bei 220° und 300 at Druck darf man einen Kohlenoxydpartialdruck von 18 at wählen. Hierbei wurde ein Eisencarbonylgehalt von 0,4 mg je Kubikmeter Gas festgestellt, das ist die gleiche Größenordnung, die man in den bisher üblichen Syntheseapparaturen feststellt.

Die den genannten Kohlenoxydpartialdrucken im umzusetzenden Gas bei der gebräuchlichen Arbeitstemperatur von 350° entsprechende Methanolgegewichtskonzentration beträgt mit knapp 4% nur etwa $\frac{1}{3}$ des im technischen Methanolbetrieb üblichen Wertes. Dieses ungünstige Ergebnis wird nach der Erfindung dadurch vermieden, daß man erfindungsgemäß nur außerhalb des Katalysatorgefäßes mit so niedrigen Kohlenoxydpartialdrucken arbeitet, daß praktisch kein Eisencarbonyl gebildet wird, im Katalysatorgefäß hingegen höherer Kohlenoxydpartialdruck bis zur Größenordnung des normalerweise eingehaltenen angewendet wird.

Hierdurch ist es möglich geworden, auch in eisernen Apparaturen die Alkoholdrucksynthese mit

Umsätzen der gewohnten Größenordnung durchzuführen bzw. allgemein ein Mehrfaches der Methanolumsätze zu erzielen, die den CO-Partialdrücken entsprechen, die in den gefährdeten Apparaturteilen eingestellt werden dürfen.

Dieses wird z. B. dadurch erreicht, daß man das relativ CO-reiche frisch zugesetzte Synthesegas nicht, wie bisher üblich, in dem Kreislaufgasstrom vor seinem Eintritt in den Wärmeaustauscher der Hochdruckapparatur zugibt, sondern unter Umgehung der Vorheizung direkt in das Katalysatorgefäß einführt.

Der große Vorteil dieser Verfahrensweise ist aus Abb. 5 ersichtlich, auf der die theoretisch möglichen Methanolumsätze, die sich bei der bisher üblichen und bei der erfindungsgemäßen Betriebsweise ergeben, miteinander verglichen sind. Beispielsweise beträgt, wenn man in dem gefährdeten Apparaturteil den zulässigen CO-Partialdruck von 18 at einstellt, gemäß Kurve II bei 380° die erfindungsgemäß am Katalysator erreichbare Methanolegleichgewichtskonzentration 16%, das ist ebensoviel, wie gemäß Kurve I unter den üblichen Verfahrensbedingungen bei 50 at CO-Partialdruck erreichbar ist. Man erkennt weiter aus der punktierten Kurve III, welche das Verhältnis der beiden jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen darstellt, daß sich die erfindungsgemäße Betriebsweise mit fallendem CO-Partialdruck immer vorteilhafter auswirkt.

Schwierigkeiten können jedoch bei der erfindungsgemäßen Verfahrensweise durch die starke positive Wärmetönung der Methanolreaktion entstehen. Diese ist so stark, daß von dem meist annähernd im stöchiometrischen Verhältnis $\text{CO} + 2\text{H}_2$ angelieferten Synthesegas, obschon es kalt eingeführt wird, bei weitem nicht die entstehende Wärmemenge abgeführt werden kann. Der infolge dieser Wärmeverhältnisse zu befürchtende Temperaturanstieg am Katalysator kann jedoch u. a. durch geeignete Zudosierung von kaltem Kreislaufgas, das auch bei der üblichen Verfahrensweise als Kühlmittel dient, verhindert werden.

Man kann aber auch die beiden Gaskomponenten, Kohlenoxyd und Wasserstoff, getrennt dem Katalysatorgefäß zuführen, und zwar den Wasserstoff, wie üblich, dem Kreislaufgas vor der Vorheizung zusetzen, das Kohlenoxyd aber unter Umgehung der Vorheizung unmittelbar in das Katalysatorgefäß einführen.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung beziehen sich auf die Gestaltung der Katalysatorpackung im Synthesegasgefäß, die Temperatureinstellung und die Art der Gaszufuhr. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, den Katalysator in Einzelschichten zu unterteilen und in der ersten Schicht die höchste Temperatur des Katalysatorraumes einzustellen. Hierdurch wird die Zersetzung der geringen, mit dem Kreislaufgasstrom aus der Vorheizapparatur in den Katalysator getragenen $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Mengen auf diesen kleinen Raum beschränkt, während in den nachgeschalteten Katalysatoranlagen keine Carbonylzersetzung und somit

auch keine Eisenverschmutzung mehr erfolgen kann, da hier infolge der tieferen Temperatur und höheren Partialdruckeinstellung eine unter dem Gleichgewichtswert liegende $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Konzentration vorliegt.

Hierbei kann es vorteilhaft sein, die erste Schicht stärker als alle anderen Schichten zu wählen, um ohne oder mit geringer Vorheizung rasch und zuverlässig die höchste Temperatur zu erreichen und eine bessere Filtrierung auf das bei der Carbonylzersetzung entstandene fein verteilte Eisen auszuüben. Andererseits kann es vorteilhaft sein, die zweite Katalysatorschicht besonders schwach auszubilden, da das kohlenoxydreichste Gas diese Schicht trifft und deren Dicke für den Umfang der Reaktion und damit ihre Wärmetönung maßgebend ist. Ferner ist es vorteilhaft, das Synthesegas erst auf die zweite und die folgenden Katalysatorschichten aufzugeben.

Um auch die Möglichkeit der Entstehung geringer Carbonylmengen in den Einführungsleitungen für das Synthesegas und kalte Kreislaufgas auszuschalten, kann man diese Leitungsteile und gegebenenfalls auch die Mischvorrichtungen für das frisch zugeführte Gas mit dem heißen Kreislaufgasstrom aus CO-festen Metallen, z. B. Kupfer oder V_2 -Stahl, herstellen, wobei die Beschaffung dieser kleinen Materialmengen keine Schwierigkeiten bietet.

Außer der Anwendbarkeit von eisernen Apparaturen bietet das erfindungsgemäße Verfahren weitere Vorteile. Durch die Verwendung des Synthesegases als Kühlmittel verringert sich die umzuwälzende Kreislaufgasmenge etwa um die Synthesegasmenge. Hierdurch wird ein fühlbarer Betrag an Antriebsenergie für die Gaslaufpumpen eingespart.

Im Kreislaufgassystem läuft ein Gas mit geringem CO-Gehalt um. Dementsprechend kommt keine einzige Dichtungsfläche der umfangreichen Apparatur mit kohlenoxydreichen Gasen in Berührung. Hierdurch werden die bekannten, auf Kohlenoxydeinwirkung zurückzuführenden Undichtigkeiten und damit Gasverluste und eine Gefährdung des Bedienungspersonals weitestgehend vermieden; beides wesentliche Erschwernisse der mit kohlenoxydreichen Gasen durchgeführten Alkoholsynthese. Die Gefährdung der Arbeiterschaft wird selbst bei Auftreten von Undichtigkeiten verringert, da das gegebenenfalls austretende Gas durch seinen geringen CO-Gehalt kaum mehr gefährlich ist.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht darin, daß durch sie die Apparaturbedienung vereinfacht und die Betriebssicherheit wesentlich gesteigert wird, da der CO-Partialdruck im Katalysatorraum unmittelbar eingestellt werden kann und eine momentane Unterbrechung des Reaktionsablaufes im Gefahrenfälle möglich ist.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß durch die direkte Zugabe des Synthesegases in den Katalysatorraum der in diesem Gas

enthaltene Schwefel vom Katalysator absorbiert wird, ohne daß dessen Wirksamkeit wesentlich leidet. Hierdurch wird jeder Schwefelangriff auf die Apparatur vermieden. Diese letzten Vorteile lassen die Anwendbarkeit des Verfahrens auch in den üblichen Apparaturen für die Methanolsynthese aus kohlenoxydfesten Werkstoffen vorteilhaft erscheinen.

Schließlich ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die nutzbringende Verwendung der üblichen Apparaturen der Benzinhochdrucksynthese oder Ammoniaksynthese, die bekanntlich nicht aus kohlenoxydfesten Werkstoffen bestehen, z. B. für die Methanolsynthese.

Beispiel

Aus der Abb. 6 sind eine erfindungsgemäß zu verwendende Apparatur, die Führung der Reaktionsteilnehmer, deren Menge und Zusammensetzung und die auftretenden Temperaturen zu entnehmen. Das Synthesegas mit 29% Kohlenoxyd tritt in einer Menge von 9500 cbm/h in das Katalysatorgefäß ein. Die Katalysatorfüllung beträgt 3300 l. Sie ist in sechs Schichten unterteilt. Das Synthesegas wird vor der zweiten und den folgenden Katalysatorschichten zugesetzt. Das in das Katalysatorgefäß in einer Menge von 10000 cbm/h zugegebene kalte Kreislaufgas mit 6% CO kann außer auf die unteren Schichten auch auf die oberste Katalysatorschicht aufgegeben werden. Das Katalysatorgefäß wird außer mit diesen Gasmengen mit auf 350° vorgewärmtem Kreislaufgas mit ebenfalls 6% CO in eine Menge von 60000 cbm/h gespeist. Die Ausgangstemperatur

der ersten Katalysatorschicht beträgt 390°. Zwischen der ersten und zweiten Katalysatorschicht vermischt sich das Kreislaufgas mit der Hauptmenge des eingeführten Synthesegases zu dem kohlenoxydreichsten Mischgas und trifft dann auf die schwächste Katalysatorschicht. Dementsprechend wird in dieser Schicht nur so viel Methanol gebildet, daß die Wärmtönung noch beherrscht werden kann, ohne daß es notwendig ist, die Eintrittstemperatur in dieser Schicht stark zu senken. Die Reaktionsprodukte verlassen mit einer Temperatur von 365° das Katalysatorgefäß und gelangen in den Wärmeaustauscher, wo sie durch das gegenströmende Kreislaufgas auf 120° abgekühlt werden. Anschließend erfolgt im Wasserkühler eine weitere Abkühlung auf 25°. In einem Abscheider wird das entstandene Methanol in einer Menge von 4 t/h abgeschieden. Die aus der Kammer austretende Kreislaufgasmenge beträgt knapp 71000 cbm. 800 cbm hiervon werden aus dem Kreislauf entspannt, 70000 cbm werden durch eine Gasutalautpumpe in die Syntheseapparatur zurückgefördert. Der Druck am Apparatureingang beträgt 300 at. Der aus dem Eisencarbonylgehalt des erzeugten Methanols errechnete Eisencarbonylgehalt des aus der Kammer austretenden Kreislaufgases beträgt 0,4 mg/cbm. Die Methanollerzeugung von 4 t/h entspricht der guten Katalysatorleistung von 1,2 kg je Liter Katalysator.

Das erzeugte Methanol hat die folgenden Eigenschaften, die mit denen eines handelsüblichen Produktes verglichen sind, das nach dem üblichen Verfahren in kohlenoxydfesten Apparaturen hergestellt wurde.

	Erfindungsgemäßes Produkt	Handelsübliches Produkt	
Wassergehalt (Gewichtsprozent)	2,5	2,5	
Mischprobe mit Wasser	klar	klar	
Mischprobe mit H ₂ SO ₄	hellgelb bis gelb	hellgelb bis gelb	
KMnO ₄ -Beständigkeit	+ 50 Min.	+ 50 Min.	105
Säuretest	10,5	12,5	
Verseifungstest	22	25	
NH ₃ (mg/l)	0,7 bis 0,8	0,7 bis 0,8	
Eisen (mg/l)	1,3 bis 2,0	1,8 bis 2,4	110

Auffallend ist der geringe Eisengehalt des erfindungsgemäßen Produktes, der trotz der Verwendung der Eisenapparatur unter dem des handelsüblichen Produktes liegt, das in einer mit Kupfer ausgekleideten Apparatur hergestellt wurde.

PATENTANSFÜHRUNG:

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen, insbesondere Methanol, aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise in eisernen Apparaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man in der gesamten, dem Kohlenoxydangriff ausgesetzten Apparatur außerhalb des Katalysatorraumes so tiefe Kohlenoxydpartial-

drucke anwendet, daß praktisch kein Eisencarbonyl gebildet wird, z. B. bei 250° und 600 at Gesamtdruck einen Kohlenoxydpartialdruck von 21 at, bei 220° und 300 at Gesamtdruck einen Kohlenoxydpartialdruck von 18 at, daß man jedoch gleichzeitig im heißen Katalysatorraum höhere Kohlenoxydpartialdrucke, z. B. 30 at, anwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Synthesegas unter Umgehung der Vorheizung in das Katalysatorgefäß einführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kohlenoxyd und den Wasserstoff getrennt, das Kohlenoxyd

unter Umgehung der Vorheizung in das Katalysatorgefäß einführt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich einen Teil des Kreislaufgases kalt in das Katalysatorgefäß einführt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in einzelne Schichten unterteilt, wobei vorteilhaft die erste stärker und die zweite schwächer ist als die anderen.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Synthesegas auf die zweite und die weiteren Katalysatorschichten aufgibt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in der ersten Katalysatorschicht die höchste Temperatur des Katalysatorraumes einhält, um das im Kreislaufgas enthaltene Eisencarbonyl in dieser Schicht zu zersetzen.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schichtdicke der zweiten und weiteren Katalysatorschichten so wählt, daß sich die Wärmetönung der sich in ihnen abspielenden Reaktionen leicht beherrschen läßt.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Zuführungsleitungen für das Synthesegas und das kalte Kreislaufgas im Katalysatorgefäß sowie gegebenenfalls die Mischstellen dieser Gase aus kohlenoxydfesten Werkstoffen ausbildet.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die üblichen Apparaturen aus kohlenoxydfesten Werkstoffen für die Methanolsynthese anwendet.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die üblichen Apparaturen der Benzinhochdrucksynthese oder Ammoniaksynthese für die Herstellung der Alkohole verwendet.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1 in Abhängigkeit von der Temperatur

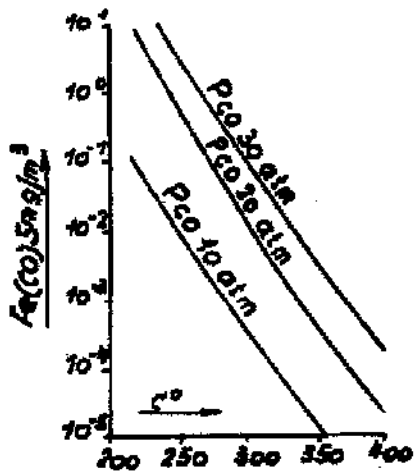
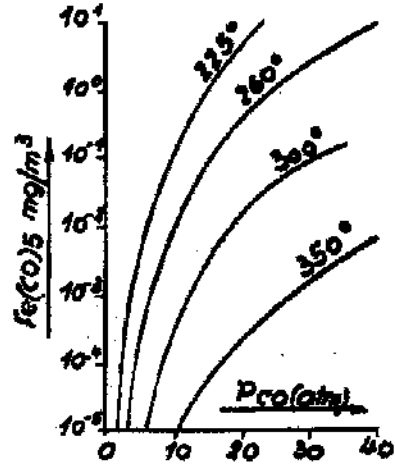


Abb. 2 in Abhängigkeit von CO Partialdruck



Methanol- u. Eisencarbonylgleichgewicht in Abhängigkeit vom

CO-Partialdruck bei verschiedenen Temperaturen

Abb. 4

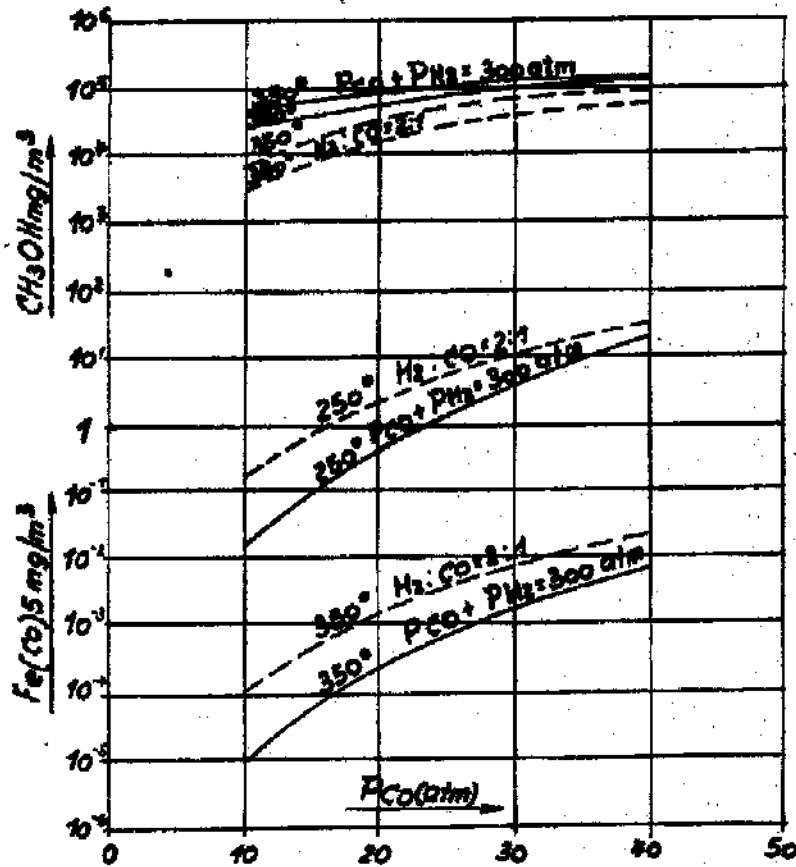


Abb. 3

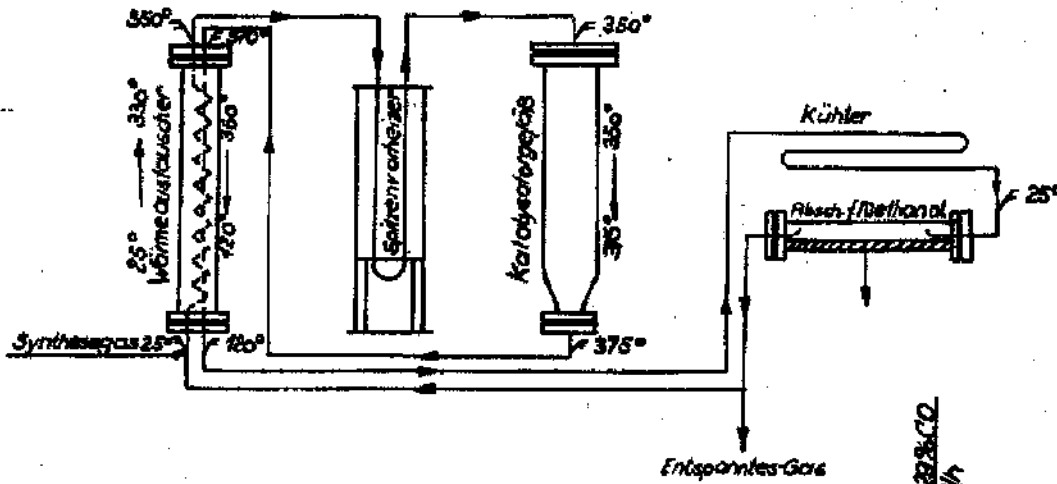


Abb. 6

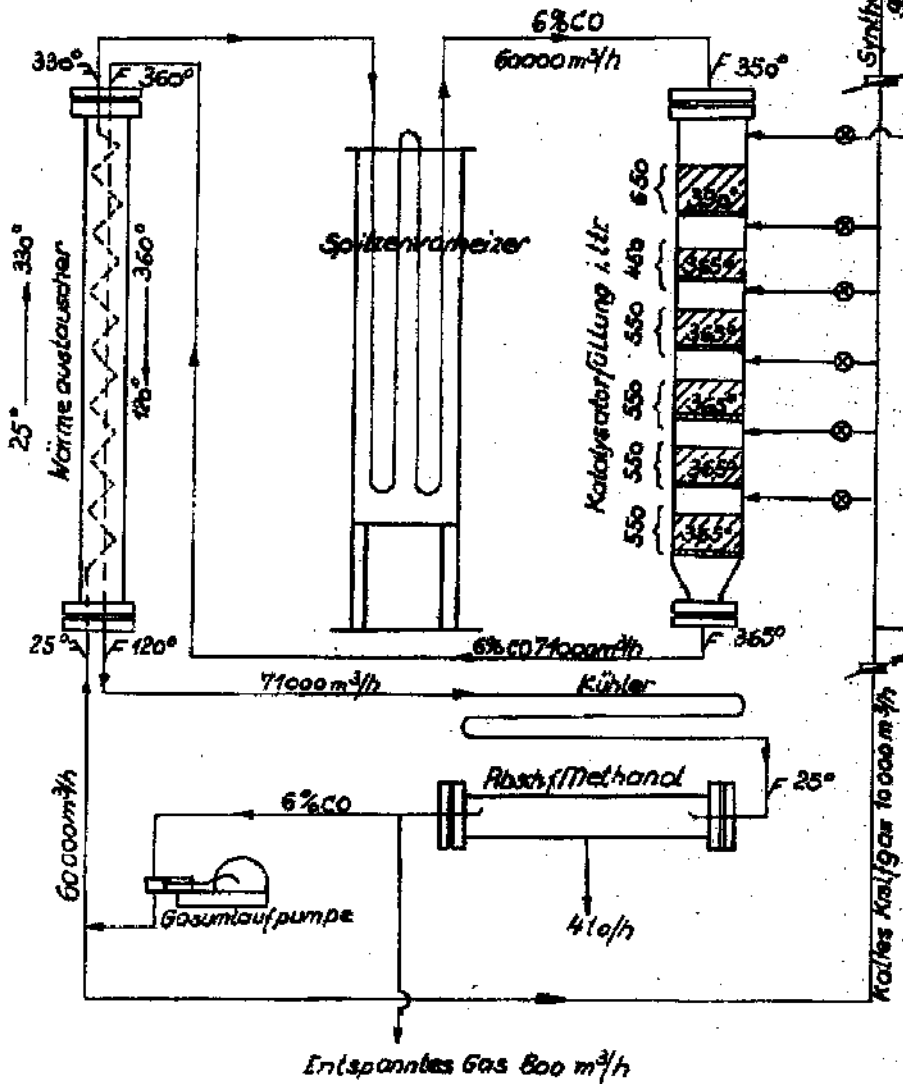


Abb. 5

