



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141547

DANMARK

(51) Int. Cl.³ B 01 J 8/22



(21) Ansøgning nr. 5266/71 (22) Indleveret den 28. okt. 1971

(23) Løbedag 28. okt. 1971

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 21. apr. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(30) Prioritet begæret fra den
29. okt. 1970, 2053115, DE

(71) HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT, Brueningstrasse 45, 6230 Frankfurt am Main 80, DE.

(72) Opfinder: Alexander Ohorodnik, 24 Kastanienweg, Liblar, DE: Kurt Sernewald, 6 Seinsheim Weg, Huerth-Hermuelheim, DE: Joachim Hundek, 3 Dr. Krauss-Strasse, Huerth-Knapsack, DE: Paul Stutzke, 36 Hohlgasse, Walberberg, DE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde og apparat til kontinuerlig gennemførelse af heterogene katalytiske reaktioner i flydende fase i en bevægelig katalysatormasse.

I teknikken gennemføres de fleste heterogene katalytiske reaktioner med gasformige reaktionsdeltagere på en i fast form foreliggende katalysator. Katalysatoren kan ved dette foreligge i et solidbed eller fluidbed-
5 -(hvirvelbed-)-apparat. I forhold til de talrige teknologiske fordele ved en fluidbed (f.eks. store varmegennemgangstal, dvs. enkel varmetil- og fraførsel, ensartet temperaturfordeling i reaktoren, enkel katalysatortilsætning eller udtagning) må bortfaldet af organer til katalysatorfraskillelse betragtes som vigtigste
10 fordel ved en solidbed. Ved en fluidbed-fremgangsmåde foretages katalysatorfraskillelsen fra de gasformige reaktionsprodukter i det væsentlige ved hjælp af forskellige cyklonsystemer samt med gasfiltre. Princippet i katalysatorfraskillelsen er baseret på forskellen i massefylde
15 mellem katalysator (fast stof) og reaktionsmedium (gasfase). Det er indlysende, at katalysatorfraskillelsen besværliggøres tilsvarende, når forskellen i massefylde mellem katalysator og reaktionsmedium formindskes. Forholdene
20 ændrer sig imidlertid grundlæggende, når reaktionsmediet ikke foreligger gasformigt, men som flydende fase. Fra en sådan suspension kan katalysatoren ikke længere skilles på enkel måde, f.eks. med en cyklon. I praksis gennemføres sådanne reaktioner for det meste således, at den en
25 bestemt katalysatormængde tilsatte blanding får lov til at udreagere, de to faser derefter skilles i et filtreringsorgan uden for reaktoren, og den således isolerede katalysator anvendes igen i reaktoren med en ny charge udgangsblanding, dvs. der arbejdes portionsvis.
30 Denne arbejdsmåde er besværlig og forbundet med væsentlige vanskeligheder ved gennemførelse i teknisk målestok.

Dette problem har man ifølge tysk patentskrift nr. 736.824 forsøgt at løse ved udnyttelse af tyngdekraften
35 til fraskillelse af katalysatoren. Når der anvendes fin-kornede suspensioner er tyngdekraften alene imidlertid ikke mere tilstrækkelig til en tilfredsstillende fraskillelse.

Ydermere er der ved den fra nævnte tyske patentskrift kendte teknik den ulempe, at katalysatoren først efter nogen tids forløb når tilbage i kredsløbets tilbageløbsstrømning.

Det er også blevet forsøgt at opnå en adskillelse ved injektion af en indifferent væske, jfr. GB-patentskrift nr. 655.603. Denne teknik nødvendiggør imidlertid, at der anvendes en pumpe. Dette er en væsentlig ulempe ved suspensioner af finkornede katalysatorer, da der ikke alene slides på pumpen ved partiklernes passage, men der sker tillige et kraftigt slid (afrivning) på katalysatorpartiklerne. Dette er et alvorligt problem, når der er tale om kostbare, ædelmetalholdige katalysatorer, specielt da afrivning gør katalysatorfraskillelsen endnu vanskeligere.

Det har nu overraskende vist sig, at alle vanskelighederne ved den kendte teknik kan undgås, og at yderligere væsentlige fordele ved reaktionsstyringen i en gasfase-hvirvelbed derudover kan realiseres også i en hvirvelbed i flydende fase, når der til gennemførelsen af heterogene katalytiske reaktioner i flydende fase anvendes den her omhandlede fremgangsmåde og det omhandlede apparat. Fremgangsmåden egner sig især til gennemførelse af reaktioner, i hvilke der foruden den faste fase (katalysator) også deltager gasformige og flydende faser (udgangsstoffer).

I overensstemmelse hermed angår opfindelsen en fremgangsmåde til kontinuerlig gennemførelse af heterogene katalytiske reaktioner i flydende fase i en bevægelig katalysatormasse, ved at en suspension af flydende udgangsstof og katalysator i en reaktionszone sammen med det reaktionsprodukt, der dannes, kontinuerligt ledes i kredsløb, reaktionsproduktet kontinuerligt skilles fra katalysatorsuspensionen i en fraskillelseszone, som er indskudt i væsekredsløbet, og der kontinuerlig ledes frisk udgangsmateriale til den tilbageblivende katalysatorsuspension, og den her omhandlede fremgangsmåde er ejendommelig ved, at den homogene suspension af flydende udgangsstof og finkornet katalysator ved indledning af en gas eller damp ved bunden af reaktionszonen efter det kendte princip fra en

mammutpumpe sammen med det reaktionsprodukt, som dannes, kontinuerligt føres i kredsløb, en del af reaktionsproduktet kontinuerligt skilles fra suspensionen i fraskillelseszone, som indsnævrer sig nedad, og som er indskudt som en
5 slags injektorsystem i den uden for reaktionszonen anbragte og med et drosleorgan til regulering af strømningshastigheden forsynede tilbageløbsledning i væskerekredsløbet, og der kontinuerligt ledes en alikvot del frisk udgangsmateriale til suspensionen, hvorhos der ved den nedre
10 indsnævring af fraskillelseszonen opstår en ind i den nedre del af tilbageløbsledningen rettet sugevirkning, som forøger katalysatorens sedimentationshastighed i fraskillelseszonen, og hvorhos i fraskillelseszonen strømningshastigheden af reaktionsproduktet i retning mod udtagningsstedet er mindre end katalysatorens sedimentationshastig-
15 hed i suspensionen.

Det her omhandlede apparat til gennemførelse af af fremgangsmåden er ejendommeligt ved en med kappe forsynet reaktor, en i dennes nedre del indført ledning til
20 fyldning med flydende udgangsstoffer og en ved dens øvre del anbragt indfyldningsstuds til fyldning med katalysator, en tilgangsledning ved bunden og en afgangsledning ved toppen af reaktoren for gasser eller dampe, en fra reaktorens øvre ende udad førende og nedad bøjet overløbsledning, en ind i reaktorens bund førende tilbageløbsledning,
25 ning, som i sin øvre ende tragtformet udvider sig til en lukket separator, hvorhos overløbsledningen er ført igennem separatorens ovenfra og rager koncentrisk ind i tilbageløbsledningen, således at der i tilbageløbsledningen opstår en strømningshastighedsafhængig sugevirkning, et
30 drosleorgan i overløbsledningen til regulering af strømningshastigheden og en ventil i den øvre del af separatorens til udtagning af næsten katalysatorfrit reaktionsprodukt.

Apparatet ifølge opfindelsen kan f.eks. være udformet som det på tegningen viste, i hvilket der kan gennemføres både eksoterme og endoterme reaktioner.
35

Tegningen viser en reaktor 1, som er omgivet af en kappe, og som via en ledning 2 fyldes med de flydende udgangsstoffer. Derefter presses gassen gennem den flydende fase ved hjælp af en kredsløbspumpe 3. Når væske-

5 standen har nået højden af et overløbsrør 4, tilsættes katalysatoren gennem en indfyldningsstuds 5. Som følge af behandlingen af væskefasen med gas føres suspensionen i kredsløb efter princippet i en mammutpumpe gennem en led-

10 ning 6, en separator 7, en ledning 8 og reaktoren 1. Gennem studse 10 kan den omgivende kappe og således systemet få tilført den til reaktionsforløbet nødvendige varmemængde ved hjælp af en varmegælle. Ligeledes kan naturligvis også en kølevæske ledes ind i den omgivende kappe for at bortlede en ved reaktionsforløbet fremkommende

15 varmemængde. I de fleste tilfælde deltager kredsløbsgassen i reaktionsforløbet (f.eks. hydrogenering), således at det indtrædende gasforbrug til stadighed må erstattes gennem en ledning 9. Efter at reaktionsblandingen, som befinder sig i kredsløbet, har udreageret, sættes

20 sådanne mængder udgangsstof, som svarer til systemets reaktionshastighed, til reaktoren gennem ledningen 2. Samtidig udtages ved åbning af en ventil 11 det udreagerede produkt fra separatoren 7 gennem et filtreringsorgan 12 (f.eks. filterrør) og en produktledning 13.

25 Ved dette må det overraskende nok konstateres, at katalysatoren i dette apparatur ikke føres bort. De spor af katalysator (mindre end 1% pr. dag), der forlader separatoren 7, holdes tilbage i filtreringsorganet 12 og presses fra tid til anden tilbage i reaktoren 1 via en

30 ledning 14 eller udtages gennem en ledning 16. Ved hjælp af fremgangsmåden ifølge opfindelsen løses problemet vedrørende katalysatorfraskillelsen så enkelt og driftsikkert, at reaktionsstyringen i en hvirvelbed i flydende fase kan håndteres lige så let som i et gasfasesystem.

35 På den beskrevne art og måde kan udgangsprodukter føres til og reaktionsprodukter udtages fra et reaktionssystem i kontinuerlig drift, uden at reaktionsforlø-

bet herfor må afbrydes. Katalysatorfraskillelsen påvirkes i det væsentlige af to forudsætninger:

5 a) Indmundingen af ledningen 6 i ledningen 8 skal ifølge tegningen foregå således, at der ved den nedre indsnævring af separatoren 7 opstår et injektorsystem med en sugevirkning ind i ledningen 8.

10 b) Strømningshastigheden i separatoren 7 i retning mod produktudtagelsen (ifølge det ovenfor anførte via 11 til 12) skal være mindre end katalysatorens sedimentationshastighed i den flydende fase.

Den under a) nævnte betingelse er meget let at opfylde, idet der ved konstruktionen af apparaturet drages omsorg for, at ledningen 6 indmunder koncentrisk i ledningen 8. Såfremt strømningshastigheden i ledningen 6 er 15 for stor og giver anledning til forstyrrelser, formindskes den til den nødvendige størrelse ved hjælp af et drosleorgan 15 (f.eks. et skydespjæld).

Også den under b) nævnte betingelse må løses konstruktivt, idet diameteren af separatoren 7 ved given partikelstørrelse og -massefylde af katalysatoren vælges så 20 stor, at katalysatoren ikke føres ud gennem ventilen 11. Ved given diameter af separatoren 7 kan sedimentationshastigheden varieres, ved at katalysatorens partikelstørrelse forandres. Fremstillingen af katalysatorer til hvirvelbed i flydende fase i egnede partikelstørrelser ved hjælp 25 af forstøvningstørring må betragtes som værende et løst problem.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan endvidere valgfrit være yderligere ejendommelig ved, at

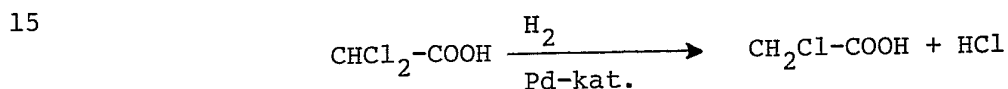
30 a) det fra fraskillelseszonen udtagne reaktionsprodukt filtreres for eventuelt medrevne katalysatorpartikler, og den frafiltrerede katalysator føres tilbage i reaktionszonen;

35 b) den i bunden af reaktionszonen indledte gas eller indledte damp deltager i reaktionen som udgangstof;

c) ikke-omsat gas eller ikke-omsat damp udtages i toppen af reaktionszonen og i kredsløb pumpes tilbage ind i bunden af reaktionszonen igen under erstatning af de forbrugte mængder gas eller damp;

5 d) der som gas eller damp anvendes hydrogen, nitrogen, carbonoxider, oxygen eller vanddamp.

Det nedenfor anførte forsøg og eksemplet er karakteristisk for gennemførelsen af heterogene katalytiske reaktioner i hvirvelbed i flydende fase og der-
10 for særligt egnede til at belyse fremgangsmåden nærmere. Som modelreaktion tjener i det foreliggende tilfælde den hydrogenerende dehalogenering af dichloreddikesyre til monochloreddikesyre på en Pd-holdig katalysator i tekniks monochloreddikesyre ifølge ligningen.



Reaktionen gennemføres i temperaturområdet 125-155°C.

Forsøg

20 (Dette forsøg er ikke et eksempel i opfindelsens forstand og blev ej heller gennemført i et kredsløbsapparat ifølge tegningen; det viser imidlertid tydeligt de tekniske fordele ved en hvirvelbed i flydende fase.

I hvert enkelt af tre opvarmelige reaktorer hver
25 med en diameter på 5 cm og en højde på 50 cm blev indfyldt 400 g (ca. 300 ml) teknisk monochloreddikesyre med et indhold på 6 vægtprocent dichloreddikesyre, og syren blev ved hjælp af en varmegæske holdt på en konstant temperatur på 140°C. Gennem denne varme udgangsblanding blev i hver
30 reaktor ledt 50 liter/time hydrogen i god fordeling (fritte), idet den med gasstrømmen bortførte monochloreddikesyre kondenseredes i en køler, som befandt sig ved reaktorudgangen, og kondensatet blev ført tilbage til reaktionsrummet. I hver enkelt af de tre med den samme udgangsblanding fyldte reaktorer blev under absolut sammenlignelige reaktions-
35 betingelser indført 100 g af tre forskellige katalysatorer bestående af 0,5 vægtprocent Pd på SiO₂, hvilke katalysa-

torer kun adskilte sig fra hinanden i partikelstørrelse. Det viste sig, at for en 90%’s omsætning af dichlor-
 eddikesyren til monochloreddikesyre var følgende reaktionstider nødvendige i afhængighed af katalysatorens
 5 partikelstørrelse:

	<u>Partikelstørrelse</u>	<u>Reaktionstid</u>
	0,1 mm	1,5 timer
	3 mm	7 timer
10	8 mm	11,5 timer

Forsøgsresultatet viser entydigt, at den samme Pd-mængde (0,5 g) på den samme bæreremængde (99,5 g) i en kornstørrelse på 0,1 mm er næsten fem gange så virksom
 15 som i en kornstørrelse på 3 mm, dvs. ved samme Pd-mængde er rum-tid-udbyttet ved en finkornet katalysator næsten fem gange større, eller ved samme rum-tid-udbytte kræves ved anvendelse af den større katalysator
 (3 mm) den femdobbelte mængde. Principielt må det konstateres, at de tre katalysatorer ved gennemledning
 20 af hydrogen under reaktionsforløbet har forholdt sig meget forskelligt. Ved den finkornede katalysatortype fremkom en homogen suspension, altså en hvirvelbed i flydende fase, mens de to reaktorer med den grovkornede
 25 katalysatorfyldning (3 og 8 mm) forholdt sig som en floteret solidbed.

Eksempel

I et ifølge tegningen opstillet forsøgsapparat blev
 30 en reaktor 1 med et indhold på 40 liter (højde 8 m) først fyldt med rå monochloreddikesyre med et indhold på 6 vægtprocent dichloreddikesyre, og udgangsblandingen blev ved indledning af nitrogen ført rundt i kredsløb, indtil
 2 kg katalysator var blevet indfyldt gennem indfyldningsstudsens via en sluse. Katalysatoren bestod af 0,5 vægtprocent metalliske Pd på 99,5 vægtprocent SiO_2 som bærer.
 35 Katalysatorkornstørrelsen lå mellem 60 og 150 μ . Via en led-

ning 9 blev der nu ledt hydrogen ind i gaskredsløbet, og via ledning 17 blev der udsluset gasblanding, indtil nitrogenet fuldstændigt var fortrængt af hydrogen. Samtidig blev reaktoren ved hjælp af studsene 10 i den omgivende
5 kappe opvarmet til 140°C . Allerede ved en temperatur på $110-120^{\circ}\text{C}$ begyndte den hydrogenerende dehalogenering af dichloreddikesyre til monochloreddikesyre og hydrogenchlorid. Trykket i gaskredsløbet blev holdt på en konstant værdi, idet det ved reaktionen forbrugte hydrogen via ledning 9 blev erstattet. Det dannede hydrogenchlorid
10 blev fjernet ved hjælp af en vandvask. Denne vask og ligeledes to gaskølere ved reaktorudgangen er ikke vist på tegningen, da disse apparatdele ikke har nogen indflydelse på hvirvelbed-reaktorens funktion. Efter at dichloreddikesyreindholdet i reaktionsblandingen var bragt
15 ned til den ønskede værdi (under 0,5 vægtprocent), blev der via ledning 2 indledt 8 kg frisk udgangsstof og samtidig via ledning 13 udtaget en tilsvarende mængde rent produkt. I dette apparatur forløb rensningen af monochloreddikesyre forstyrrelsesfri i flere måneder. Katalysatorfraskillelses-systemet virkede så godt, at der ved en
20 stofgennemgang på ca. 200 kg/dag i gennemsnit kun kom 10-20 g katalysator fra katalysatorseparatoren 7 ind i filtreringsorganet 12. Den udførte katalysator samlede sig i bunden af beholderen 12 og blev for hver 8-10 dage
25 på kendt måde (f.eks. ved indtrykning) ført tilbage i reaktoren via ledning 14. Det apparaturbetingede katalysatortab i en driftsperiode på 6 måneder var lig nul.

Katalysatorydelsen lå på 50-55 g hydrogeneret dichloreddikesyre pr. 1 g Pd. Sådanne høje katalysatorydelser
30 pr. g Pd kan ved dehalogeneringen af dichloreddikesyre til monochloreddikesyre ikke opnås med noget andet katalysatorapparat. De overraskende gode resultater, der f.eks. ved dehalogeneringen af dichloreddikesyre til monochloreddikesyre blev opnået i det beskrevne forsøgsapparat,
35 skyldes sikkert, at arbejdsmåden ifølge opfindelsen ved den heterogene katalyse i flydende fase sikrer den bedste stofudveksling. Fremgangsmåden er derfor særlig

egnet til gennemførelse af de mest forskellige heterogene katalytiske reaktioner i flydende fase, f.eks. oxidationer eller hydrogeneringer. I det beskrevne forsøgsapparat kan reaktioner gennemføres uden tryk og under forhøjet tryk. I det foreliggende eksempel på dehalogenering af 5 dichloreddikesyre har det vist sig, at det optimale reaktionstryk ligger ved 3 ato; en yderligere trykforøgelse fører ikke til en forbedring af resultatet.

P a t e n t k r a v .

1. Fremgangsmåde til kontinuerlig gennemførelse af heterogene katalytiske reaktioner i flydende fase i en bevægelig katalysatormasse, ved at en suspension af
5 flydende udgangsstof og katalysator sammen med det reaktionsprodukt, der dannes, kontinuerligt ledes i kredsløb, reaktionsproduktet kontinuerligt skilles fra katalysatorsuspensionen i en fraskillelseszone, som er indskudt i væskekredsløbet, og der kontinuerligt ledes frisk ud-
10 gangsmateriale til den tilbageblivende katalysatorsuspension, k e n d e t e g n e t ved, at den homogene suspension af flydende udgangsstof og finkornet katalysator ved indledning af en gas eller damp ved bunden af reaktionszonen efter det kendte princip fra en mammutpumpe sammen
15 med det reaktionsprodukt, som dannes, kontinuerligt føres i kredsløb, en del af reaktionsproduktet kontinuerligt skilles fra suspensionen i en fraskillelseszone, som indsnævrer sig nedad, og som er indskudt som en slags injektorsystem i den uden for reaktionszonen anbragte og med
20 et drosleorgan til regulering af strømningshastigheden forsynede tilbageløbsledning i væskekredsløbet, og der kontinuerligt ledes en alikvot del frisk udgangsmateriale til suspensionen, hvorhos der ved den nedre indsnævring af fraskillelseszonen opstår en ind i den nedre del af
25 tilbageløbsledningen rettet sugevirkning, som forøger katalysatorens sedimentationshastighed i fraskillelseszonen, og hvorhos i fraskillelseszonen strømningshastigheden af reaktionsproduktet i retning mod udtagningsstedet er mindre end katalysatorens sedimentations-
30 hastighed i suspensionen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at det fra fraskillelseszonen udtagne reaktionsprodukt filtreres for eventuelt medrevne katalysatorpartikler, og den frafiltrerede katalysator føres til-
35 bage i reaktionszonen.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at den i bunden af reaktionszonen ind-
ledte gas eller indledte damp deltager i reaktionen som
udgangsstof.

5 4. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at ikke-omsat
gas eller ikke-omsat damp udtages i toppen af reaktions-
zonen og i kredsløb pumpes tilbage ind i bunden af reak-
tionszonen igen under erstatning af de forbrugte mæng-
10 der gas eller damp.

5. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af
kravene 1-4, k e n d e t e g n e t ved, at der som gas
eller damp anvendes hydrogen, nitrogen, carbonoxider,
oxygen eller vanddamp.

15 6. Apparat til gennemførelse af fremgangsmåden
ifølge et hvilket som helst af kravene 1-5, k e n d e -
t e g n e t ved en med kappe forsynet reaktor (1), en
i dennes nedre del indført ledning (2) til fyldning
med flydende udgangsstoffer og en ved dens øvre del an-
20 bragt indfyldningsstuds (5) til fyldning med katalysa-
tor, en tilgangsledning ved bunden og en afgangsledning
ved toppen af reaktoren for gasser eller dampe, en fra
reaktorens øvre ende udad førende og nedad bøjet overløbs-
ledning (4,6), en ind i reaktorens bund førende tilbage-
25 løbsledning (8), som i sin øvre ende tragtformet udvider
sig til en lukket separator (7), hvorhos overløbslednin-
gen (6) er ført igennem separatorens (7) ovenfra og ra-
ger koncentrisk ind i tilbageløbsledningen (8), således
at der i tilbageløbsledningen (8) opstår en strømningsha-
30 stighedsafhængig sugevirkning, et drosleorgan (15) i over-
løbsledningen (6) til regulering af strømningshastigheden
og en ventil (11) i den øvre del af separatorens (7) til
udtagning af næsten katalysatorfrit reaktionsprodukt.

Fremdragne publikationer:

Britisk patent nr. 655603
Tysk patent nr. 736284.

