

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
12. MÄRZ 1941

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 703 562

KLASSE 12 g GRUPPE 4 01

1 57698 IVb/12 g

2842



Dipl.-Ing. Otto Ruhl in Reichenbach, Fils,



ist als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Entfernung von Fremdgasen aus den Kreislaufgasen katalytischer  
Druckreaktionen

Patentiert im Deutschen Reich vom 11. April 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 6. Februar 1941

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll.

Gasgemische, die bei katalytischen Druckreaktionen, z. B. der Ammoniaksynthese, Methanolsynthese oder der Druckhydrierung von Kohlen, Teeren oder Ölen u. dgl., zu verarbeiten sind, enthalten außer den Reaktionsteilnehmern vielfach mehr oder weniger große Mengen anderer gasförmiger Bestandteile, die nicht an der Umsetzung teilnehmen, z. B. Methan, Argon, Kohlensäure o. dgl. Teils können diese Beimengungen von vornherein in den Ausgangsgasen enthalten sein, teils entstehen sie erst bei der Umsetzung infolge von Nebenreaktionen. Werden diese Fremdgase nicht durch besondere Maßnahmen aus dem im Kreislauf geführten Reaktionsgas entfernt, dann reichern sie sich in dem Kreislaufgasgemisch immer weiter an, und infolge ihrer Teildruckerhöhung wächst auch ihre Löslichkeit in den flüssigen Reaktionsprodukten. Die höchste Konzentration an

Fremdgasen ist erreicht, wenn in einem bestimmten Zeitraum mit den flüssigen Reaktionsprodukten ebensoviel Fremdgas aus dem Gaskreislauf entfernt wie mit dem Frischgas hineingebracht wird. Es stellt sich ein diesem Gleichgewichtszustand entsprechender hoher Fremdgasspiegel ein. Dabei werden außer den Fremdgasen verhältnismäßig kleine Mengen der Reaktionsteilnehmer gelöst, da deren Teildrucke ja stark verringert sind. Mithin gehen auch für die Druckreaktion verhältnismäßig geringe Mengen der Reaktionsgase verloren. Ein Nachteil dieser Arbeitsweise ist aber, daß infolge dieser Verringerung des Teildrucks der Reaktionsteilnehmer die Leistung der Reaktionsöfen stark vermindert wird.

Um diesen Nachteil zu vermeiden, müssen die Fremdgase aus dem Kreislaufgasgemisch durch zusätzliche Maßnahmen entfernt wer-

den. Dies geschieht in der Regel in der Weise, daß man dauernd oder von Zeit zu Zeit einen Teil des Gasgemisches aus dem Kreislauf entspannt. Damit ist aber naturgemäß auch ein Verlust an den wertvollen Gasbestandteilen verbunden, der recht erheblich sein kann. Um diese Verluste herabzusetzen, kann man bei größeren Betriebsanlagen zur Durchführung solcher katalytischer Druckreaktionen die folgende bekannte Arbeitsweise anwenden. Eine solche Anlage besteht in der Regel aus einer Mehrzahl von Reaktionsöfen, die jeweils mit den zugehörigen Umlaufpumpen, Kühlern, Abscheidervorrichtungen und Rohrleitungen eine Reihe von hintereinander- oder parallel geschalteten Einzelgaskreisläufen bilden. Die einzelnen Kreislaufsysteme sind durch Verbindungsleitungen, z. B. zwischen den Saug- oder Druckleitungen der Umlaufpumpen, zu einem Gesamtsystem verbunden. Anstatt das Frischgas allen Einzelkreislaufsystemen zuzuführen und gleichmäßig auf diese zu verteilen, führt man das Frischgas nur in einen größeren, eine zusammenhängende Hauptgruppe bildenden Teil der Einzelkreisläufe ein, während die übrigen Einzelkreisläufe, die eine zweite zusammenhängende Gruppe bilden, kein Frischgas erhalten. Diesen wird vielmehr nur Gas aus der Hauptgruppe durch die zwischen den beiden Gruppen vorhandene Ausgleichsleitung zugeführt. Durch diese Arbeitsweise findet eine Verschiebung der Fremdgase von der Hauptgruppe nach der zweiten Gruppe hin statt. Die laufende Zufuhr eines Überschusses von Frischgas in die Einzelkreisläufe der Hauptgruppe bewirkt, daß in dieser ein niedriger Fremdgasspiegel aufrechterhalten wird, während sich in der zweiten Gruppe, die kein Frischgas erhält, ein hoher Fremdgasspiegel einstellt, der bis zum Endeinzekreislauf ansteigt.

Um die Fremdgase aus dem Gesamtsystem zu entfernen, muß wiederum ein Teil der Endkreislaufgase entspannt werden. Aber da bei dieser Arbeitsweise die Fremdgaskonzentration in den Entspannungsgasen wesentlich höher ist als bei Anlagen, bei denen das Frischgas allen Einzelkreisläufen gleichmäßig zugeführt wird, sind die auf die gleiche Menge der Fremdgase bezogenen Verluste an wertvollen Reaktionsteilnehmern wesentlich kleiner.

Um diese Verluste nun weiter herabzusetzen, kann man diese Endkreislaufgase mit solchen Flüssigkeiten behandeln, die ein gutes Lösungsvermögen für die Fremdgase besitzen, die Reaktionsteilnehmer aber nicht oder nur in geringem Maße lösen. Als solche selektive Lösungsmittel sind z. B. für die Entfernung der Fremdgase Methan und

Argon aus den Kreislaufgasen der Ammoniaksynthese hochsiedende Ölfraktionen vorgeschlagen worden. Bei der Anwendung eines solchen betriebsfremden Stoffes läßt sich aber die Gefahr der Einführung von Katalysatorgiften in den Gaskreislauf nicht immer mit Sicherheit vermeiden.

Man hat andererseits für solche Anlagen, bei denen das Frischgas allen Einzelkreisläufen gleichmäßig zugeführt wird, vorgeschlagen, das entstehende flüssige oder durch Abkühlung verflüssigte Reaktionsprodukt selbst als Lösungsmittel für die Fremdgase zu verwenden. Dabei mußte aber wegen der geringen Konzentration der Fremdgase das zum Auswaschen der Kreislaufgase verwendete flüssige Reaktionsprodukt durch Entspannung von den aufgenommenen Fremdgasen befreit, erneut auf Druck gebracht und wiederholt zum Waschen der Kreislaufgase benutzt werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich bei solchen Anlagen, die in der Weise betrieben werden, daß die Einzelkreisläufe zwei Gruppen bilden, und bei denen das Frischgas nur einem Teil der Einzelkreisläufe, der Hauptgruppe, zugeführt wird, die Fremdgase aus den Kreislaufgasen der zweiten Gruppe dadurch in sehr einfacher Weise entfernen lassen, daß man das Kreislaufgas des letzten Einzelkreislaufs oder der letzten Einzelkreisläufe der zweiten Gruppe mit dem aus dem Gesamtsystem abgeschiedenen flüssigen Reaktionsprodukt auswäscht. Dabei hat man die Möglichkeit, den Fremdgasspiegel in den Kreislaufgasen der zweiten Gruppe so weit zu erhöhen, daß die Menge des in der Gesamtanlage anfallenden flüssigen Reaktionsprodukts, die ja gegeben und nur von der Kapazität dieser Gesamtanlage abhängig ist, bei nur einmaliger Verwendung zur Entfernung der Fremdgase vollständig ausreicht. Dadurch ergeben sich für die Ausführung und den Betrieb der Gesamtanlage sehr erhebliche Vereinfachungen. Außerdem werden die Verluste an wertvollen Reaktionsteilnehmern ganz wesentlich herabgesetzt.

Die in der Hauptgruppe bzw. in der zweiten Gruppe abgeschiedenen Mengen des flüssigen Reaktionsproduktes lösen nämlich entsprechend der Zusammensetzung der Gasgemische in diesen Kreisläufen, also entsprechend den Teildrücken der Komponenten, diese Gase. Da in den Kreisläufen, in die Frischgas eingeführt wird, ein verhältnismäßig niedriger Spiegel von Fremdgasen vorhanden ist, werden auch nur verhältnismäßig geringe Mengen dieser Gase in dem flüssigen Reaktionsprodukt gelöst. Dagegen enthält dieses entsprechend große Mengen der Reaktionsteilnehmer.

Entfernt man das flüssige Reaktionsprodukt durch Entspannen aus den Abscheidern der Kreisläufe unmittelbar aus der Anlage, dann treten die oben beschriebenen Verluste an Reaktionsteilnehmern ein. Dadurch aber, daß das abgeschiedene flüssige Reaktionsprodukt mit dem im Endkreislauf umlaufenden Gasgemisch, dessen Fremdgasspiegel hochgehalten wird, in innige Berührung kommt, wird ein Teil der in dem flüssigen Produkt gelösten Reaktionsgase wieder an diesen Endkreislauf abgegeben und damit auch wieder der Umsetzung zugeführt. Dafür tritt eine entsprechende Menge der Fremdgase infolge höheren Partialdrucks aus dem Endkreislauf in die Flüssigkeit über, wird beim Entspannen der Flüssigkeit wieder abgegeben und dadurch aus der Gesamtanlage entfernt. Das bei diesem Entspannen frei werdende Gasgemisch enthält naturgemäß prozentual viel Fremdgase und entsprechend wenig Reaktionsgase.

Da die größere Zahl der Reaktionsöfen mit einem Kreislaufgasgemisch betrieben wird, in dem der Fremdgasspiegel niedrig ist, haben diese Öfen und damit auch die Gesamtanlage eine hohe Produktionsleistung.

Für die Wirkung des Verfahrens ist nicht erforderlich, daß die flüssigen Reaktionsprodukte ein besonders gutes Lösungsvermögen für die Fremdgase aufweisen. Gewiß ist es für die Durchführung des Verfahrens besonders zweckmäßig, wenn das flüssige Reaktionsprodukt, wie im Falle der Ammoniaksynthese, ein größeres Lösungsvermögen für die Fremdgase als für die Reaktionsteilnehmer aufweist. Der Vorteil des Verfahrens wird aber auch erreicht, wenn das Lösungsvermögen des flüssigen Reaktionsproduktes für die Fremdgase nicht höher ist als für die Reaktionsgase, wie es z. B. bei der Methanolsynthese der Fall ist. Bei der Anwendung des Verfahrens auf die Methanolsynthese wird ebenfalls eine Verringerung der Reaktionsverluste erzielt, da auch hier die Fremdgase im Endkreislauf höhere Teildrücke aufweisen und mit den in den Reaktionsprodukten gelösten Reaktionsgasen in Austausch treten. Die betrieblichen Vorteile des neuen Verfahrens sind außer der guten Ausnutzung der Kapazität der Gesamtanlage, d. h. also der hohen Leistung der Mehrzahl der Reaktionsöfen, folgende: Hohe Ausnutzung der wertvollen Reaktionsgase für die Erzeugung des Reaktionsproduktes und Vermeidung eines fremden Stoffes als Waschmittel für die Fremdgase. Ein weiterer technischer Vorteil ist die sehr große Einfachheit der erforderlichen Vorrichtungen.

Durch die beiliegende Zeichnung wird das Verfahren erläutert:

Mit *a* sind jeweils die Umlaufpumpen bezeichnet, mit *b* die Katalysatoröfen, mit *c* die Kühler und mit *d* die Abscheider für das flüssige Reaktionsprodukt. Die Öfen bilden jeweils mit den zu ihnen gehörigen übrigen Vorrichtungen einen in sich geschlossenen Gasweg, in dem mittels der Umlaufpumpen *a* das Reaktionsgasgemisch umläuft. Bei *e* wird in einen Teil dieser Gaskreisläufe Frischgas eingeführt. Die Einzelgaskreisläufe sind durch eine Leitung auf der Saugseite der Umlaufpumpen miteinander verbunden und dadurch parallel geschaltet. Der übrige Teil der Einzelgaskreisläufe, in die kein Frischgas eingeführt wird, steht ebenfalls durch eine Ausgleichsleitung vor den Umlaufpumpen unter sich in Verbindung. Beide Gruppen von Öfen sind durch eine Leitung so verbunden, daß sie im Sinne der Fremdgaswanderung hintereinandergeschaltet sind.

Parallel zu dem letzten Einzelkreislauf der zweiten Gruppe ist mittels der Gasleitungen *f* der Wasserturm *g* geschaltet, der zweckmäßig mit Füllkörpern versehen ist. Durch diesen Wasserturm wird das Gasgemisch des Endkreislaufs von unten nach oben hindurchgeführt. Im Gegenstrom dazu fließt über die Füllkörper das aus den Abscheidern *d* gesammelte und durch die Leitung *h* auf das obere Ende des Waschers geführte flüssige Reaktionsprodukt. Es nimmt die einzelnen Bestandteile des Gasgemisches in einer von ihrem Teildruck abhängigen Menge auf. Am unteren Ende des Waschers wird es durch die Leitung *i* in einen Vorrats- oder Zwischenbehälter *k* entspannt. In diesem wird ein Druck aufrechterhalten, der dem Druck des flüssigen Produktes bei der herrschenden Außentemperatur entspricht oder nur wenig darüber liegt. Das aus der Flüssigkeit entweichende Gasgemisch, in dem die Fremdgase stark angereichert sind, wird durch die Leitung *l* abgeführt. Der Wascher *g* kann auch unmittelbar in den letzten Kreislauf geschaltet sein.

Falls erforderlich oder wünschenswert, können durch das Ventil *p* zusätzliche Mengen des Endkreislaufgasgemisches durch Entspannen entfernt werden, wodurch man den Gehalt an Fremdgasen verringern und auf jeder beliebigen Höhe halten kann.

Die zweite Gruppe kann bei kleineren und mittleren Anlagen aus nur einem einzigen Kreislauf bestehen, d. h. dieser braucht nur einen Reaktionsofen zu enthalten; bei großen Anlagen besteht sie unter Umständen auch aus mehreren Einzelkreisläufen.

Bei der Anwendung des Verfahrens auf die Ammoniaksynthese kann die Temperatur des flüssigen Ammoniaks für den Waschvorgang beliebig sein. Zweckmäßig beträgt sie etwa

20 bis 30°, auf die es unter Umständen erwärmt werden muß. Die Aufwärmung des in den Abscheidern mit niedriger Temperatur erhaltenen flüssigen Ammoniaks kann im Wascher selbst unmittelbar durch das Kreislaufgas bewirkt werden. In diesem Falle wird das zu waschende Endkreislaufgas zweckmäßig vor oder hinter dem Kühler *c* abgezweigt. Das aus dem Wascher austretende Gas kann man, statt unmittelbar vor der Saugseite der Umlaufpumpe, an irgendeiner anderen zweckmäßigen Stelle wieder in den Kreislauf zurückführen.

Die für das Verfahren erforderlichen Vorrichtungen sind also sehr einfach. Das Verfahren läßt sich ohne zusätzliche Anwendung besonderer maschineller Vorrichtungen, wie Gaskompressoren, Preßpumpen u. dgl., und nur unter Ausnutzung der in jeder Kreislaufanlage vorhandenen Druckunterschiede ausführen. Erforderlichenfalls können diese Druckunterschiede durch Einbau von Stauscheiben oder Regulierventilen verstärkt werden. Nach dem Verfahren können mit Vorteil auch solche Synthesegase verarbeitet werden, die infolge ihrer Erzeugung aus

bituminösen Brennstoffen, wie Braunkohle, Grude o. dgl., oder ihrer Gewinnung aus Kokereigasen o. dgl. einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Methan und anderen Fremdgasen besitzen.

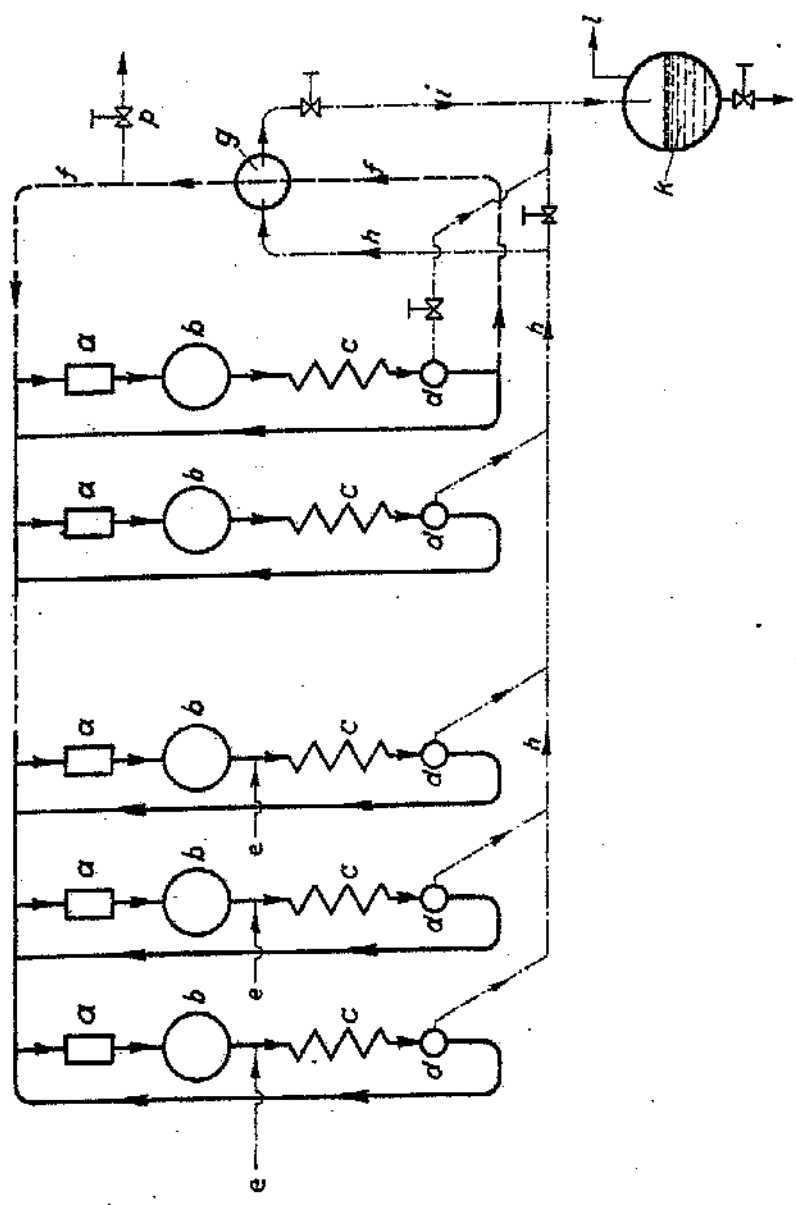
#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Entfernung von Fremdgasen aus den Kreislaufgasen katalytischer Druckreaktionen durch Behandlung der Kreislaufgase mit dem flüssigen Reaktionsprodukt und unter Ergänzung der Kreislaufgase durch Frischgas, wobei dieses nur einer größeren, aus mehreren Einzelkreisläufen bestehenden Gruppe (Hauptgruppe) zugeführt wird, während die übrigen, eine zweite zusammenhängende Gruppe bildenden Einzelkreisläufe nur Gas aus der Hauptgruppe erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Kreislaufgas des letzten Einzelkreislaufs oder der letzten Einzelkreisläufe der zweiten Gruppe mit dem aus dem Gesamtsystem abgeschiedenen flüssigen Reaktionsprodukt auswäscht.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 703 562  
Kl. 12g Gr. 4.01

Zu der Patentschrift 703 562  
Kl. 12j Gr. 4.01



Zu der Patentschrift 703 562  
Kl. 12g Gr. 401

