

Erteilt auf Grund des Ersten Überleitungsgesetzes vom 8. Juli 1949

(WiGBl. S. 175)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



AUSGEGEBEN AM

4. FEBRUAR 1960

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTCHRIFT

Nr. 973 377

KLASSE 120 GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07 c; B 01 j

St 1690 IV b / 120

Dr. Herbert Kölbel, Homberg (Ndrh.), und Dr. Paul Ackermann, Moers
sind als Erfinder genannt worden

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homberg (Ndrh.)

Syntheseofen für die katalytische Kohlenoxydhydrierung in flüssigem Medium

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 16. August 1941 an
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 1951)

Patentanmeldung bekanntgemacht am 29. Mai 1952

Patenterteilung bekanntgemacht am 21. Januar 1960

Gegenstand der Erfindung ist ein Syntheseofen zur Verbesserung und Vereinfachung der Abführung der überschüssigen Reaktionswärme bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung an im flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren unter Ausnutzung der überschüssigen Reaktionswärme in Form von Wasserdampf sowie unter Ausnutzung des Kühlsystems zum Aufheizen des Syntheseofens. Die Ausnutzung der Verdampfungswärme des flüssigen Mediums zur Abführung der Reaktionswärme der Kohlenoxydhydrierung ist bekannt. Hierzu ist es erforderlich, daß das flüssige Medium ganz oder zu einem wesentlichen Anteil unter

Druck- und Temperaturbedingungen der Kohlenoxydhydrierung in den Dampfzustand überführbar ist. Als nachteilig erwies sich hierbei, daß die Trennung des verdampften und wiederkondensierten Mediums von den Syntheseprodukten gleicher Siedelage nicht möglich oder nur unvollkommen durchführbar ist, so daß ein wesentlicher Teil des Syntheseproduktes zusammen mit dem flüssigen Medium dem Reaktionsraum laufend wieder zugeführt, unter erheblichem Mehrverbrauch an Wasserstoff abgesättigt und dadurch in der Klopffestigkeit wesentlich verschlechtert wird. Außerdem bewirkt die zur Abführung der gesamten Reaktionswärme

erforderliche Verdampfung des flüssigen Mediums eine das Mehrfache des Synthesegasvolumens tragende, starke Vergrößerung der Gasblasen und dadurch eine entsprechende Verdünnung des Synthesegases, wodurch dessen Umsatz verschlechtert wird. Ein weiterer Nachteil ist die Notwendigkeit der jeweiligen Anpassung der Siedeeigenschaften des flüssigen Mediums an veränderte Synthesebedingungen, was nur durch jeweiligen Austausch der Mediumflüssigkeit gegen eine solche geeigneter Siedelage erreicht wird.

Für die Kohlenoxydhydrierung im gasförmigen Medium sind Verfahren zur Abführung der Reaktionswärme mittels flüssiger Kühlmittel, wie Öl oder Wasser, bekannt, wobei Kühlrohre verwendet werden, in welchen sich entweder das Kühlmittel in den Rohren befindet und der Katalysator außerhalb der Rohre angeordnet ist oder das Kühlmittel sich außerhalb der Rohre und der Katalysator sich in den Rohren befindet. Um eine genügende Kühlwirkung zu erzielen, darf der Durchmesser des mit Katalysator beschickten Rohres nicht über 18 bis 20 mm betragen. Wenn der Katalysator außerhalb der mit Kühlmittel beschickten Rohre angeordnet ist, so müssen diese zur Verhinderung der Kontaktüberhitzung mit Wärmeleitrippen oder Wärmeleitblechen versehen sein, deren gegenseitiger Abstand so gering zu halten ist, daß an keiner Stelle die Katalysatorschichtdicke mehr als 16 mm beträgt. Bei der Verwendung von Syntheseöfen mit derartig geringen Rohr- bzw. Wärmeleitblechabständen gestaltet sich bei der Kohlenoxydhydrierung in der Gasphase die Füllung und besonders die Entleerung des Syntheseofens äußerst schwierig, weiterhin wird der Reaktionsraum infolge der sehr zahlreichen Toträume nur zu einem Teil mit Katalysator ausgefüllt und schlecht ausgenutzt. Als ungünstig wird auch das hohe Metallgewicht und die technische Schwierigkeit der Anfertigung derartiger Syntheseöfen bezeichnet. Besonders diese letzteren Nachteile standen der Verwendung der bekannten Syntheseöfen für die Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium im Wege, wobei zudem das engmaschige Kühlaggregat infolge der zahlreichen Prallflächen eine Wiedervereinigung der am Boden des Reaktionsraumes in feinsten Verteilung einzuführenden Gasblasen und damit eine Verschlechterung des Gasumsatzes bewirkte.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Kohlenoxydhydrierung im flüssigen Medium ohne Anwendung von Wärmeleitflächen oder Kühlrippen bei Aufrechterhaltung der feinen Gasverteilung eine schnelle Abführung der Reaktionswärme und damit leichte Temperaturbeherrschung durch Verwendung von mit flüssigen Kühlmitteln beschickten Kühlrohren, die vertikal angeordnet sind und einen gegenseitigen Abstand von mindestens 20 mm haben, erreicht wird, wobei die Kühlrohre mit einem Dampfsammler oder Wärmeaustauscher in Verbindung stehen.

Die erfindungsgemäße Verwendbarkeit größerer Abstände zwischen den in keiner Weise mit Wärmeleitvorrichtungen versehenen Kühlrohren ist um so

überraschender, als, wie festgestellt wurde, die an sich geringe Wärmeleitfähigkeit des flüssigen Mediums durch die Gegenwart des suspendierten Katalysators in auffallender Weise noch wesentlich verschlechtert wird. Erst durch die intensive örtliche Rührwirkung durch die erfindungsgemäße Anordnung der Kühlrohre gewährleisteten feinsten Gasblasen wird offenbar der Wärmetransport nach den Kühlflächen beschleunigt. Die Kühlrohre können durch den Boden des Reaktionsraumes hindurchgeführt werden, wobei sie entweder innerhalb des Reaktionsraumes über der Flüssigphase oder außerhalb des Reaktionsofens in das Hauptrohr einmünden. Die Rohre können auch als Tauchkühler in Form von konzentrischen Doppelrohren, die durch den Deckel des Syntheseofens bis in die Nähe des Bodens in den Reaktionsraum eintauchen, ausgebildet sein. Als Kühlflüssigkeit kann vorzugsweise Wasser benutzt werden, wodurch eine sehr gute Kühlung erzielt und die Reaktionswärme in Form von hochgespanntem Wasserdampf nutzbar gemacht werden kann. Bei der Anwendung von Kobaltkatalysatoren beträgt die Reaktionstemperatur etwa 170 bis 210° C, entsprechend einem Kühlwasserdruck von etwa 7 bis 20 atü, bei Eisenkatalysatoren 220 bis 300° C, entsprechend einem Kühlwasserdruck von 23 bis 88 atü.

In dem erfindungsgemäßen Syntheseofen ist das Kühlsystem auch zum Aufheizen des Ofens bei dessen Inbetriebnahme verwendbar. Die Aufheizung kann auch dadurch erfolgen, daß man die Suspension beispielsweise im Kreislauf aus dem Ofen durch einen Wärmeaustauscher und wieder in den Ofen zurückfließen läßt. Der Abstand zwischen den Kühlrohren im Reaktionsraum ist erfindungsgemäß wesentlich größer gehalten als bei der Synthese in der Gasphase am fest angeordneten Katalysator, wodurch viel weniger Rohre für die Kühlung einer gegebenen Syntheseraumeinheit erforderlich sind.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemäßen Syntheseofens und Verfahrens besteht gegenüber dem bekannten Verfahren zur Kohlenoxydhydrierung in der Flüssigphase am suspendierten Katalysator in der einfachen und vollständigen Abführung der Reaktionswärme und der sehr genauen automatischen Regelung der Synthesetemperatur, in der Verwendbarkeit einer einzigen Suspensionsmittelfüllung für einen großen Bereich der Synthesebedingungen, im Wegfall jeglicher Vorrichtung zur Verflüssigung, Trennung und Wiedereinführung des Suspensionsmittels, in der durch Vermeidung der Verdünnung des Synthesegases sowie Vergrößerung der Gasblasen bedingten Vervollständigung der Gasaufarbeitung, in der Erhöhung der Ausbeute an Syntheseprodukten je cbm eingesetzten Synthesegases, in geringerem Wasserstoffverbrauch sowie in der geringeren Absättigung der Benzinateile des Syntheseproduktes, wodurch deren motorische Eigenschaften wesentlich verbessert werden. Außerdem ermöglicht die erfindungsgemäße Vorrichtung die einfache Wiedergewinnung der Reaktionswärme. Gegenüber dem an sich bekannten Verfahren der Kohlenoxydhydrierung in der Gas-

phase am fest angeordneten Katalysator besteht der Fortschritt des erfindungsgemäßen Synthesefofens in der Verwendung einer bedeutend geringeren Anzahl von Kühlrohren, in der vollkommenen Vermeidung des Verstopfens des Kontaktraumes, im Wegfall jeglicher Schwierigkeiten und Zeitverluste bei der Füllung und Entleerung des Kontaktofens sowie in der durch Vermeidung der Kontaktüberhitzung bedingten weitgehenden Schonung des Katalysators, was eine wesentlich längere Lebensdauer zur Folge hat.

In den Abbildungen sind beispielsweise Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Synthesefofens dargestellt.

Beispiel 1

Abb. 1 stellt einen vertikalen, mit in sich geschlossenen Tauchkühlern gekühlten Synthesefofen dar. Jeder Tauchkühler, der beispielsweise mit Wasser gefüllt ist, besteht aus einem weiteren, unten zugeschweißten und oben verschließbaren Rohr 1 und dem als Fallrohr dienenden inneren, an beiden Enden offenen Rohr 2. Nach dem Füllen des Tauchkühlers mit Wasser in genügender Höhe wird er am oberen Ende 3 druckfest verschlossen. Das durch die Reaktionswärme der Synthese im äußeren Rohr verdampfte Wasser kondensiert sich im oberen durch das Speisewasser des Dampfsammlers 4 gekühlten Teil des Rohres und fließt durch das mittlere Fallrohr 2 wieder nach unten. Die an den Dampfsammler abgegebene Reaktionswärme wird aus diesem in Form von Wasserdampf von gegebenenfalls wesentlich niedrigerer Spannung entnommen, als dem Sättigungsdruck des Wasserdampfes im Tauchkühler entspricht. Das Synthesegas wird durch Gasverteilerboden 5 in kleinen Blasen durch die Katalysatorsuspension 6 geleitet.

Beispiel 2

Abb. 2 stellt ebenfalls einen mit einem System von Tauchkühlern versehenen Synthesefofen dar, bei dem jedoch die Tauchkühler offen mit dem Wasser- und Dampfraum des Dampfsammlers in Verbindung stehen. Die als Fallrohr für das Wasser dienenden äußeren Rohre 1 münden in den Boden des Dampfsammlers 4, während die inneren Rohre 2 als Steigrohre für den Dampf in den Dampfraum des Sammlers münden (Schnitt A-B).

Beispiel 3

In dieser Ausführung (Abb. 3) sind die Kühlrohre 1 in senkrechter Richtung durch den Boden 7, den Gasverteilerboden 5 und oberen Boden 8 des Reaktionsraumes hindurchgeführt. Die Vereinigung

der Kühlrohre mit den Zu- und Ableitungshauptrohren ist außerhalb des Reaktionsraumes durchgeführt.

Beispiel 4

(nicht unter Patentschutz gestelltes Anwendungsbeispiel des Synthesefofens)

Ein nach dem Beispiel (Abbildung) 1 ausgeführter Synthesefofen wird mit etwa 1000 l einer Suspension beschickt, die aus 130 kg Eisen als Katalysator und einer zwischen 240 und 280° C siedenden Fraktion eines Syntheseproduktes besteht. Der Synthesefofen wird bei Temperaturen zwischen 240 und 260° C und Drücken von 15 bis 20 atü mit einem 53,5% CO und 36% H₂ enthaltenden Synthesegas mit einem stündlichen Durchsatz von etwa 80 cbm betrieben. Bei einem Kohlenoxydumsatz von etwa 92 bis 94% werden je Normalkubikmeter eingesetztes Reingas in den ersten Betriebsmonaten neben 10 bis 15 g Methan + Äthan etwa 160 bis 165 g flüssige, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen und Gasol bestehende Produkte gebildet. Von den Flüssigprodukten hat das bis 160° C übergehende Destillat, das 65 bis 68% der gesamten Flüssigprodukte ausmacht, eine Klopfbarkeit von 71 bis 76 motorisch ermittelten Oktanzahlen.

Die etwa 700 Cal je Normalkubikmeter eingesetzten Synthesegas betragende Reaktionswärme wird bei weitgehender Wärmeisolierung zum größten Teil in Form von Wasserdampf nutzbar gemacht. Es werden je Normalkubikmeter Synthesegas zwischen 0,7 und 1,0 kg Wasserdampf von 10 bis 15 atü gewonnen.

PATENTANSPRUCH:

Synthesefofen für die mittels eines im flüssigen Medium suspendierten Katalysators durchgeführte Kohlenoxydhydrierung, bei dem die Reaktionswärme aus dem Innern des Reaktionsraumes mittels kühlmittelbeschickter Rohre abgeführt wird und die Kühlrohre mit einem Dampfsammler oder Wärmeaustauscher verbunden sind, durch den die an das Kühlwasser abgegebene Reaktionswärme in Form von Sattampf nutzbar gemacht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die nicht mit Wärmeleitvorrichtungen versehenen Kühlrohre vertikal im Reaktionsraum angeordnet sind und einen gegenseitigen Abstand von mindestens 20 mm besitzen.

In Betracht gezogene Druckschriften:
Deutsche Patentschriften Nr. 692 835, 719 652;
britische Patentschrift Nr. 496 718.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

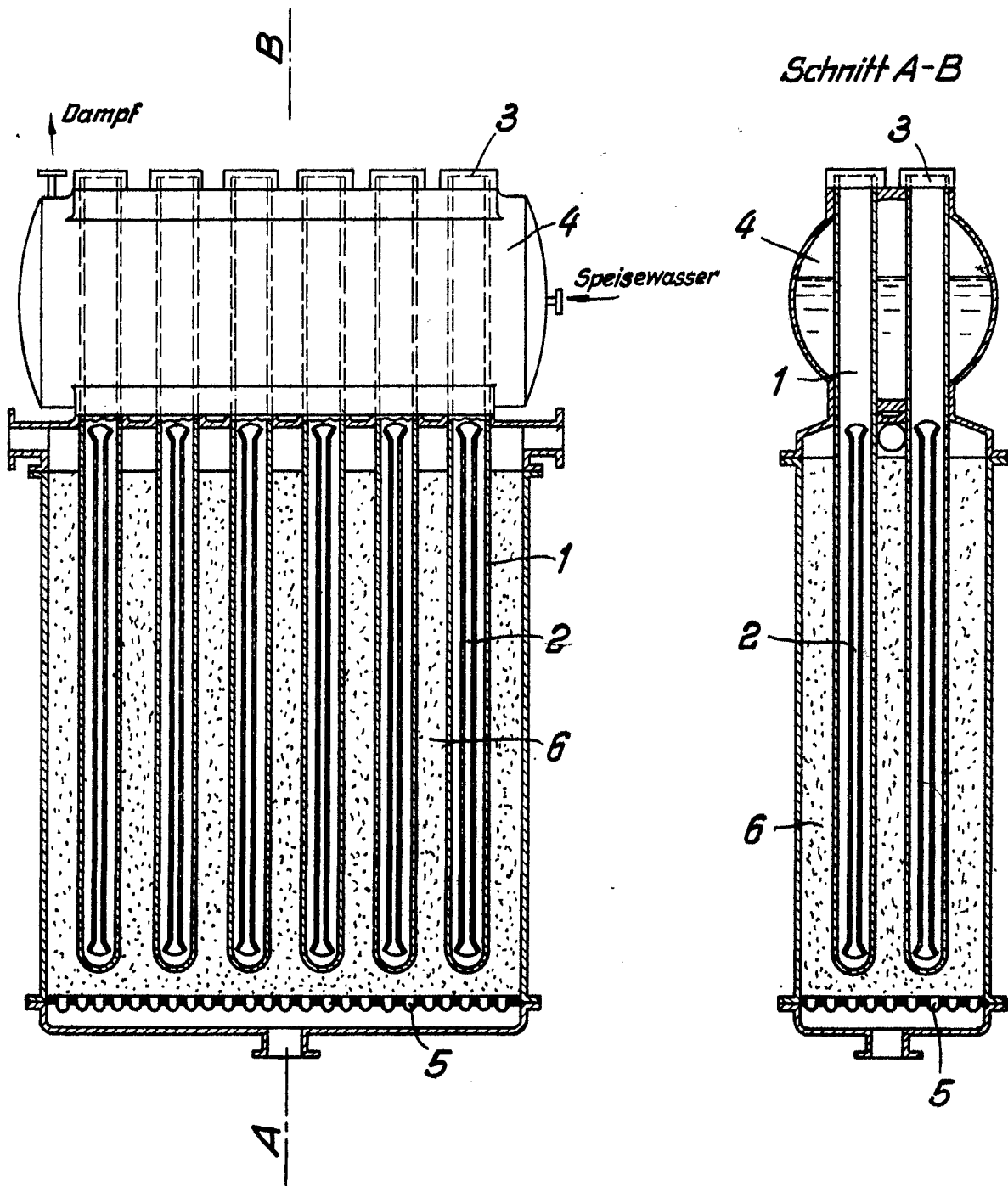


Abb. 2

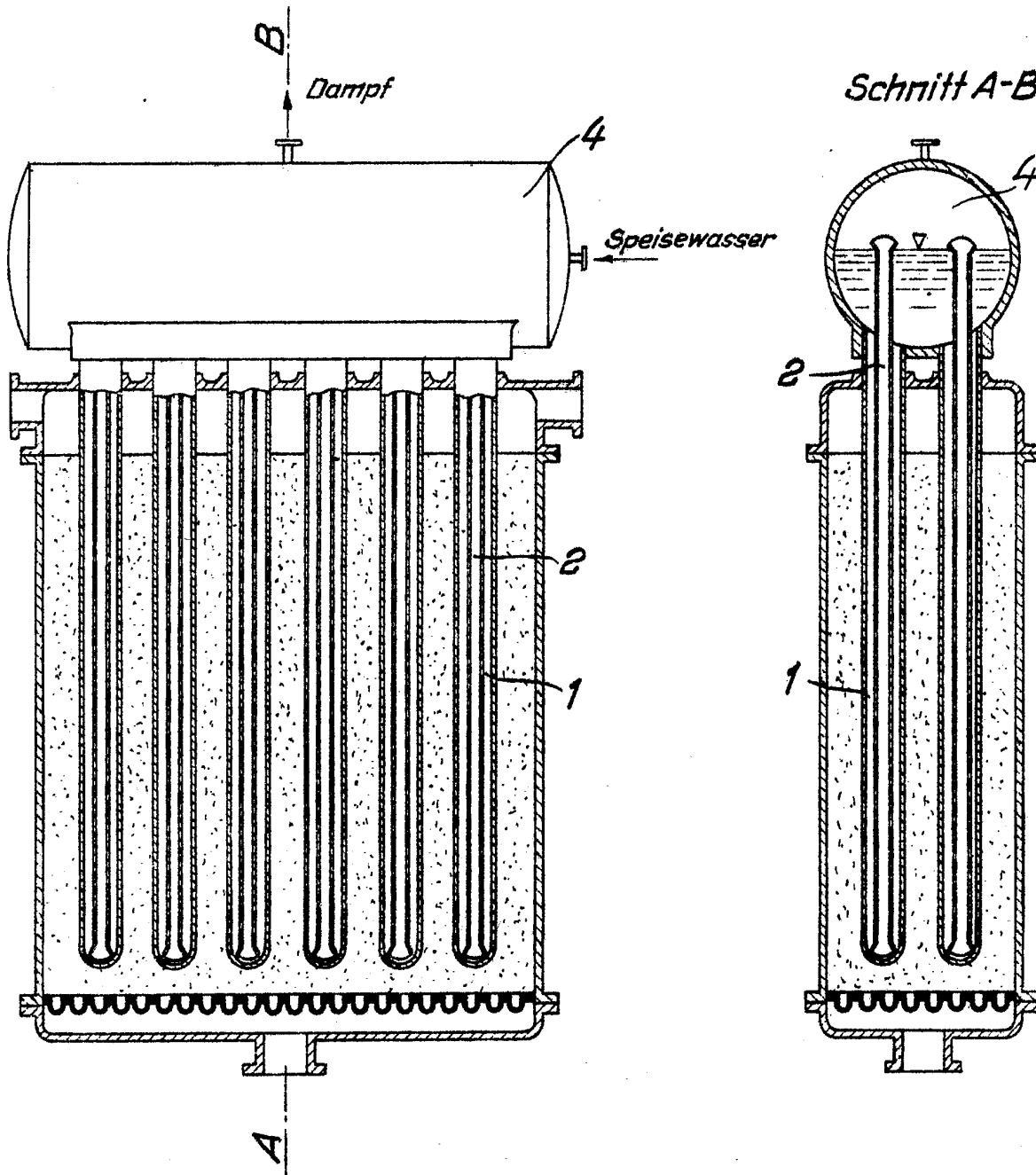


Abb. 3

