

Verfahren zur Kontaktbefüllung in Synthese-Öfen.

A III
Kontaktöfen, wie sie für exotherme Gasreaktionen, insbesondere zur Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung verwendet werden, bestehen vornehmlich aus senkrecht stehenden Rohrbündeln oder Taschen, die aussen von einem geeigneten gasförmigen oder flüssigen Kühlmedium umflossen sind. Es sind auch konzentrisch angeordnete Doppelrohre verwendet worden, deren ringförmiger Zwischenraum den Kontakt enthält, während das Kühlmittel durch das Innen- und um das Aussenrohr fließt.

Bei Verwendung senkrecht stehender Rohre wird meist eine sehr grosse Rohrzahl in zwei Rohrböden eingesetzt, die sich am oberen und unteren Ende eines zylinderförmigen Gefäßes befinden. Der untere Rohrboden ist von einem Siebblech abgeschlossen, auf dem die einzelnen Katalysatorsäulen ruhen.

Die Befüllung des Kontaktes geht im allgemeinen derart vor sich, dass die Kontaktmasse auf den oberen Rohrboden des Kontaktapparates aufgebracht und durch Ausstreichen in die einzelnen Kontaktrohre oder Kontakttaschen verteilt wird. Hierbei werden die Kontaktrohre zwangsläufig bis zu ihrer Oberkante mit Kontaktmaterial angefüllt. Während der Synthese entsteht hierdurch der Nachteil, dass durch die in der Nähe des oberen Rohrbodens nur unzureichende Wärmeabfuhr bei exothermen Syntheseprozessen im oberen Teil die Kontaktmasse unerwünschte Überhitzungen und daraus folgende Synthese- bzw. Kontaktschädigungen entstehen.

Dieser Mibstand würde nicht auftreten, wenn man die Kontaktrohre nicht bis zur Oberkante, sondern beispielsweise nur bis 30 - 50 cm unterhalb ihres oberen Randes füllen würde. Eine derartige Kontaktbefüllung lässt sich im praktischen Betriebe bisher nicht verwirklichen. In die Rohrböden ist meist eine derart grosse Anzahl von Kontaktrohren eingesetzt (z.B. 2500 Stück), dass eine individuelle Behandlung jedes Kontaktrohres ausgeschlossen ist.

Es wurde gefunden, dass man auch in einem Ofen mit einer Vielzahl senkrecht stehender Rohre ein gleichmässig unter der Rohr-Oberkante liegendes Kontaktniveau erzielen kann, wenn

der untere Teil des Kontaktapparates zunächst mit einer schmelzbaren Masse oder einem flüssigen Medium angefüllt wird, das den Katalysator trägt. Diese Masse drückt man von unten her in die senkrecht stehenden Kontaktrohre bis zu einer Höhe ein, um welche die Kontaktsäulen beim Betriebe des Ofens unterhalb der Rohroberkante stehen sollen. Nach der Einbringung der schmelzbaren oder flüssigen Masse am Boden des Kontaktofens wird der Kontakt von oben her in der üblichen Weise bis zu den Rohroberkanten eingefüllt. Hierauf entfernt man das von unten eingeführte Medium wieder aus dem Apparat, z.B. dadurch, dass es zum Schmelzen gebracht wird. Die Kontaktmasse sinkt sodann in allen Rohren um den vorgesehenen Betrag und bildet eine gleichmässige Niveaufläche. Anstelle einer schmelzflüssigen Einbringung kann man das erwähnte Medium auch in Form von vorher angefertigten Massezylindern verwenden, die in die einzelnen Rohre eingesetzt werden.

Auf den beiliegenden Zeichnungen ist die Ausführung des neuen Verfahrens anhand eines Ofenbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 zeigt einen schematischen Ofenlängsschnitt

Fig. 2 veranschaulicht die beendete Kontakteinfüllung, während aus

Fig. 3 der Zustand nach erfolgter Kontaktabsenkung ersichtlich ist,

Fig. 4 und 5 betreffen die Verwendung schmelzbarer Massezylinder.

Der Kontaktapparat besteht gemäss Fig. 1 aus einem Zylindermantel 1, in den ein oberer Rohrboden 2 und ein unterer Rohrboden 3 eingesetzt sind. Zwischen diesen Rohrböden sind zahlreiche senkrecht stehende Kontaktrohre 4 flüssigkeitsdicht eingesetzt. Unterhalb des Rohrbodens 3 liegt ein Siebblech 5, auf dem die einzelnen Kontaktsäulen ruhen.

Nach unten ist der Kontaktapparat durch eine Haube 6 abgeschlossen, welche mit geeigneten Tragfüssen ausgestattet sein kann. Oben erfolgt der Ofenabschluss durch eine Haube 7. Die Synthesegase treten durch den Rohrstützen 8 ein und durchstreichen die Kontaktmasse von oben nach unten. Die entstehenden Syntheseprodukte werden mit den verbleibenden Restgasen durch eine Rohrleitung 9 abgeführt.

Die Kontaktkühlung erfolgt mit Hilfe eines verdampf-

baren Kühlmediums. Dieses tritt durch die Rohrleitung 10 am unteren Ende des Apparates ein und wird in erwärmtem und/oder verdampftem Zustande durch Leitung 11 abgezogen. Die Leitungen 10 und 11 sind an einen Dampfscheider 12 angeschlossen, aus dem bei 13 die verdampften Kühlmittelanteile abgezogen werden, während bei 14 eine entsprechende Menge von neuem Kühlmittel zufließt.

In die Kontaktrohre soll der Katalysator erfindungsgemäss bis zur Niveauhöhe a-b eingefüllt werden, wohingegen das flüssige Kontaktmedium bis zur Höhe des Ablaufstutzens 11 ansteigen kann.

Aus Fig. 2 ist die beendete Kontakteinfüllung ersichtlich. Vor der Einbringung des Kontaktes wird der Hauben-Raum 6 und der untere Teil der Kontaktrohre 8 oder der an ihrer Stelle verwendeten Kontakträume, allgemein gesprochen der Durchgangsweg der Synthesegase bis zur Höhe c-d mit flüssigem Paraffin angefüllt. Man lässt es durch die Rohrleitung 9 von unten her eintreten und durch Abkühlung zur Erstarrung kommen. Nach erfolgter Paraffinverfestigung wird der Kontakt in der üblichen Weise durch Aufbringen auf den oberen Rohrboden und Glattstreichen eingefüllt. Nachdem die überschüssenden Kontaktmengen entfernt sind, ergibt sich der aus Fig. 2 ersichtliche Zustand.

Die von unten her eingebrachte Paraffinmasse wird nunmehr mit Hilfe von durchgeleitetem Dampf oder Heisswasser geschmolzen und durch den Rohrstutzen 9 abgezogen. Hierbei sinkt die Kontaktmasse in sämtlichen Röhren auf das untere Siebblech 5 herunter. Im oberen Teil der Kontaktrohre stellt sich sodann das angestrebte, im vorgeschriebenen Ausmass unterhalb des oberen Rohrbodens liegende Kontaktniveau a-b ein.

Anstelle von flüssigem Paraffin, das man von unten her in den Apparat eindrückt und durch Kühlwirkung zur Erstarrung bringt, kann man auch vorgeformte zylinderförmige Paraffinkörper 15 (Paraffinkerzen) verwenden (vgl. Fig. 5), mit denen, wie aus Fig. 4 ersichtlich, jedes Rohr besetzt wird. Der Durchmesser dieser Kerzen ist so klein zu wählen, daß sie leicht und ohne Klemmung in die Rohre passen. Nachdem alle Rohre mit diesen Paraffinkerzen besteckt sind, wird die Kontaktmasse bis zur Rohroberkante eingestrichen. Bringt man darauf die Paraffinmasse durch ein Heizmedium zum Schmelzen, so sinkt

die Kontaktmasse, gegebenenfalls durch Klöpfen unterstützt, ab und es ergibt sich der aus Fig. 3 ersichtliche endgültige Füllungszustand.

Bei Verwendung vorgeformter Füllmassen hat man die Möglichkeit, die Kontaktfüllhöhe durch verschieden lange Paraffinröhrchen auch zonenförmig unterschiedlich zu gestalten, indem z.B. die in der Mitte des Apparates liegenden Röhrgruppen weniger gefüllt werden als die in der Nähe des Aussenmantels liegenden Röhrchen.

Bei der Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist als unteres Füllmedium Paraffin oder ein ähnliches hochschmelzendes Kohlenwasserstoffgemisch am vorteilhaftesten. Als synthesespezifisches Material kann es durch zurückbleibende Reste keine Kontaktschädigungen oder andere Schwierigkeiten hervorrufen. Anstelle von Paraffin können aber auch andere schmelzbare Massen, wie z.B. Asphalt, Kolophonium, Paraffinwasseremulsionen, Naphthalin, leichtschmelzende Legierungen oder Salzmassen Anwendung finden.

Statt mit schmelzbaren Stoffen kann man auch mit spezifisch schweren Flüssigkeiten arbeiten, welche den Kontakt nicht benetzen und ein so hohes spez. Gewicht aufweisen, dass die Kontaktmasse darauf zu schwimmen vermag. Besonders geeignet ist in dieser Hinsicht beispielsweise Quecksilber, das man in der erforderlichen Menge von unten her in den Kontaktapparat eintreten lässt. An seiner Stelle können bei spez. leichten Kontakten auch andere schwere Flüssigkeiten, wie z.B. Tetraäthyläther oder konzentrierte Salzlösungen Verwendung finden.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Kontakteinfüllung in Synthesöfen bei denen der Kontakt in senkrecht stehenden vom Kühlmittel umflossenen Röhren oder ähnlich ausgebildeten Räumen ruht, dadurch gekennzeichnet, dass man in die senkrechten Kontakträume zunächst bis zu einer bestimmten Höhe ein schmelzbares Medium oder eine den Kontakt nicht benetzbare Flüssigkeit einbringt, auf der das Kontaktmaterial zu schwimmen vermag und den Kontakt anschließend in der üblichen Weise bis zur Rohroberkante einfüllt, worauf man durch Ausschmelzen der am Boden der Kontakträume ^{eingebrachten} festen Massen oder durch Ableitung der in den unteren Teil des Kontaktraumes eingelassenen schweren

Flüssigkeiten die Kontaktsäulen bis zum Boden des Kontaktapparates absenkt.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Kontakteinfüllung geformte Zylinder aus leichtschmelzbaren Stoffen bis zu einer bestimmten Höhe in die Kontaktrohre oder andersartig geformten Kontakträume eingebracht werden.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorfüllstoffe schwerschmelzende Kohlenwasserstoffgemische, insbesondere Paraffin verwendet werden, die man in geschmolzenem Zustande von unten her in den Kontaktapparat eintreten lässt, um sie durch ein im Kühlmedium zirkulierendes Kühlmedium vor der Kontakteinfüllung ganz oder teilweise zur Erstarrung und nach beendeter Kontakteinfüllung durch ein Heizmedium zum Schmelzen zu bringen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

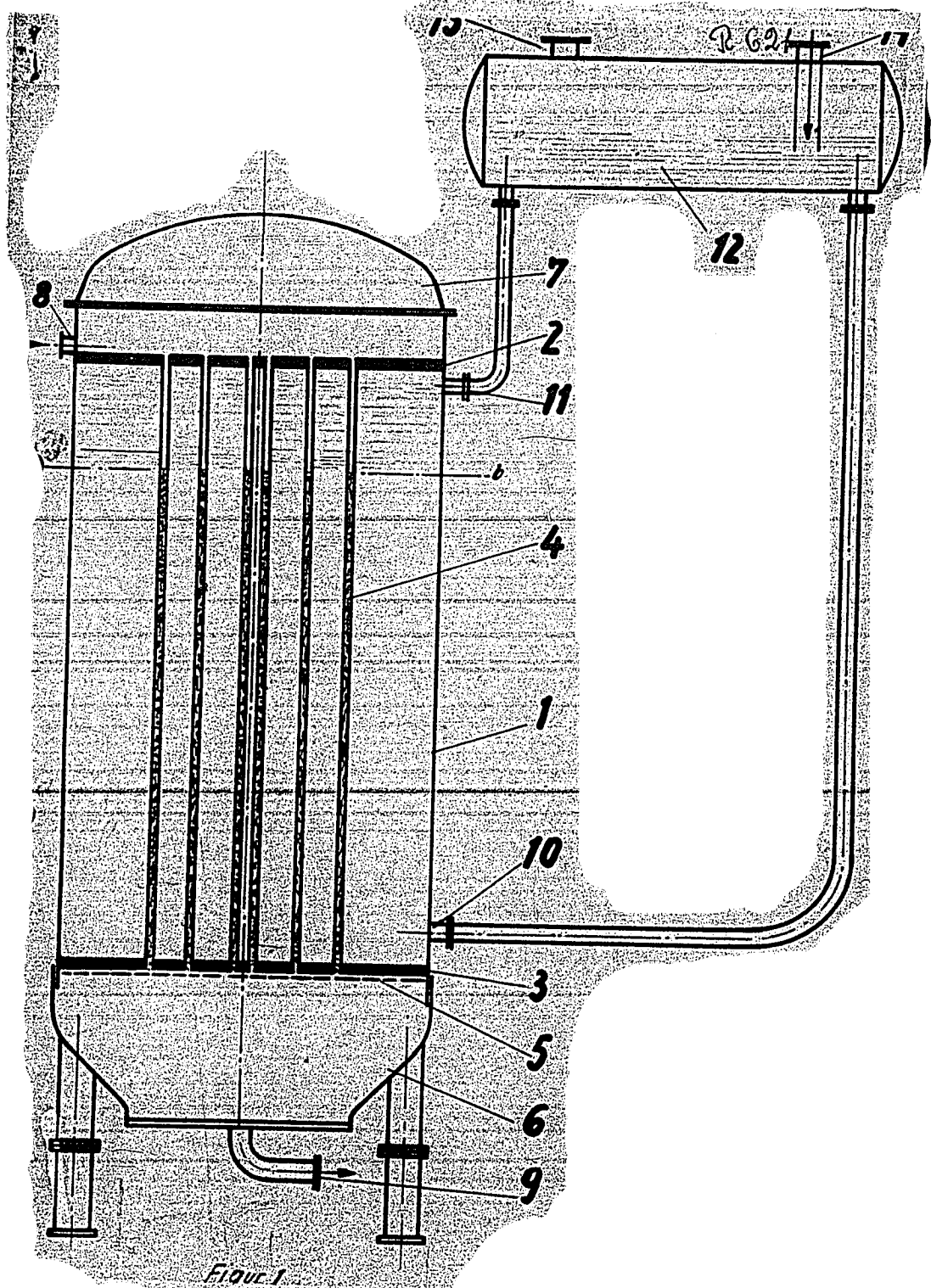


FIGURE 1

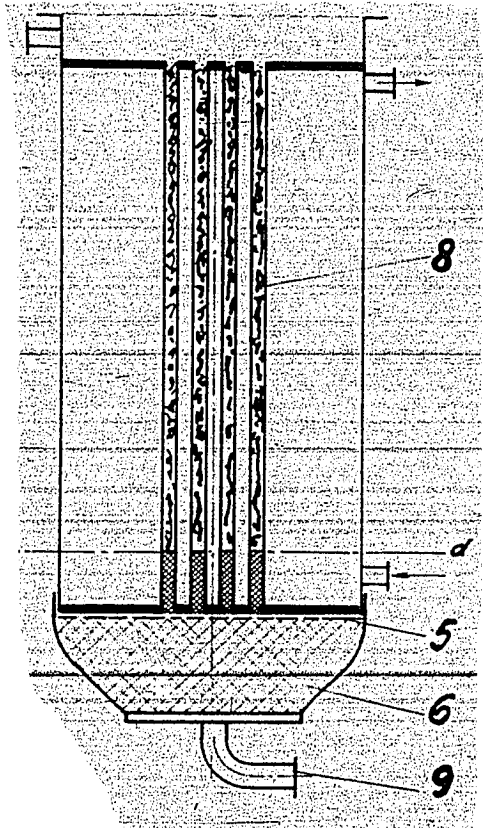


Fig. 2

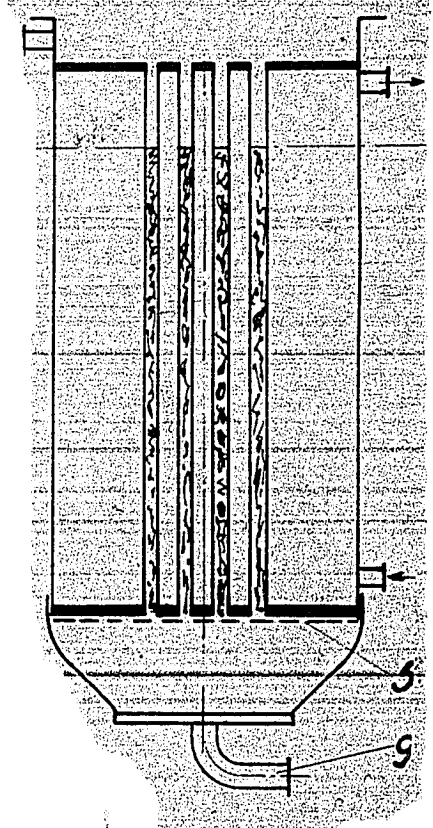


Fig. 3

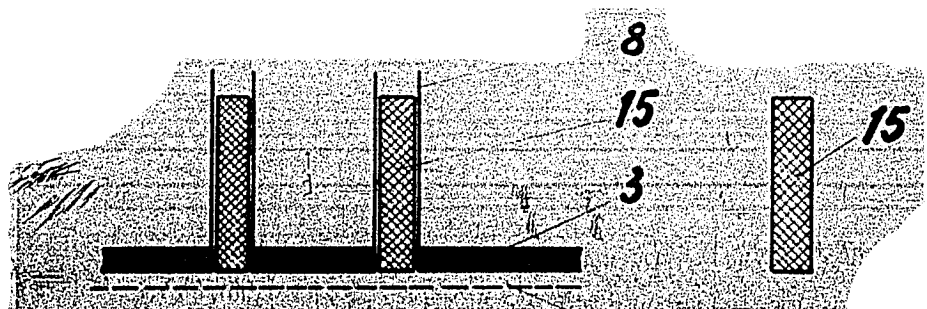


Fig. 4

Fig. 5