

Verfahren zur Durchführung exothermer Umsetzungen

A III
g 2
E VI
g 10

Es ist bekannt, bei exothermen Reaktionen, z.B. bei katalytischen Umsetzungen von Gasen, zwecks Einhaltung optimaler Reaktionstemperaturen die reagierenden Massen indirekt mittels wärmetragender flüssiger Medien zu heizen oder zu kühlen. Als solche Medien kommen in Frage vor allem Wasser unter Druck, sowie ferner Kohlenwasserstoffe oder andere organische Verbindungen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren, um die Reaktionstemperatur auch in solchen Fällen gleichbleibend auf optimaler Höhe zu halten, in der die Menge der Reaktionswärme starken Schwankungen unterliegt, beispielsweise dadurch, dass sie infolge diskontinuierlichen Betriebs zeitweilig ganz ausfällt. Es ist ferner bekannt, dass man das wärmetragende, flüssige Medium zur Verbesserung des Temperatenausgleichs mittels Thermosiphonwirkung durch die Reaktionsräume umlaufen lässt.

Erfindungsgemäss soll nun das wärmeübertragende, flüssige Medium nicht nur durch den Reaktionsraum und gegebenenfalls einen Ausgleichsbehälter umlaufen, sondern auch durch zwei Wärmeaustauscher, von denen der eine im aufsteigenden und der andere im absteigenden Teil des Thermosiphonstromes liegt. Hierbei wird zweckmässig der im aufsteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmeaustauscher zwischen dem tiefsten Punkt des Thermosiphonstromes einerseits und dem Eintritt des Kühlmittels in den Reaktionsapparat andererseits angeordnet, und zwar so, dass in ihm der Flüssigkeitsstrom von unten nach oben verläuft. Der im absteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmeaustauscher dagegen wird so angeordnet, dass ihn das den Reaktionsapparat verlassende Wärmeübertragungsmittel von oben nach unten durchströmt. Der aufsteigende Wärmeaustauscher wird bei fehlender und ungenügender Reaktionswärme benutzt, um das System aufzuheizen, bzw. um die Reaktionstemperatur zu halten. Reicht dagegen die Reaktionswärme zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperatur aus, so wird die Heizung abgestellt und der aufsteigende Wärmeaustauscher als Kühler benutzt. Der absteigende Wärmeaustauscher dient dazu, um bei grösserer Reaktionswärme den Überschuss

derselben abzuführen. Die erfindungsgemässe Anordnung verbürgt, dass die Richtung des Thermosiphonstromes immer die gleiche ist, gleichgültig, ob die Reaktionstemperatur durch Zusatzheizung, durch eigene Reaktionswärme oder durch Abführung eines ganz bestimmten Teiles der Reaktionswärme aufrecht erhalten wird. Dies wäre nicht der Fall, wenn man die gestellte Aufgabe wie bereits versucht, mit nur einem einzigen Wärmeaustauscher lösen wollte.

Verwendet man solche wärmetragenden Medien, welche bei der betreffenden Temperatur noch nicht sieden, so wird man das flüssige Medium als solches durch den im absteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher fliessen lassen. Bei solchen Medien, welche bei der Reaktionstemperatur sieden, wie z.B. bei Wasser unter Druck, wird man den absteigenden Wärmeaustauscher zweckmässig mit dem Dampf des wärmetragenden Mediums beschicken.

Der Temperatúrausgleich in einem grösseren Reaktionsgefäss erfordert für den Thermosiphonstrom erfahrungsgemäss grosse Querschnitte. Es hat sich nun als vorteilhaft herausgestellt, beide oder nur einen Wärmeaustauscher mit geringerem Querschnitt zu versehen und durch Anbringung im Nebenschluss nur einen Teil des im Thermosiphonstrom umlaufenden wärmetragenden Mediums durch den oder die Wärmeaustauscher fliessen zu lassen. Dies führt zu erheblichen Räumersparnissen.

Von ganz besonderem Vorteil ist die erfindungsgemässe Anordnung bei der diskontinuierlichen Durchführung exothermer Reaktionen. In diesen Fällen kann man eine vollständig selbsttätige Temperatureinhaltung erreichen, ohne Rücksicht darauf, ob im Reaktionsraum Wärme entsteht oder nicht entsteht. Zu diesem Zweck werden zwei selbsttätige Regler eingebaut, der eine zur Bedienung der Beheizung und der zweite zur Regelung der durch den absteigenden Wärmeaustauscher strömenden Kühlmittel-Menge. Diese Regler werden so eingestellt, dass die Beheizung eine Ruhetemperatur aufrecht erhält, während der Durchfluss durch den absteigenden Kühler so geregelt wird, dass im Falle einer grösseren Reaktionswärme eine etwas über der Ruhetemperatur liegende Arbeitstemperatur eingehalten wird.

Bei plötzlichen Betriebsunterbrechungen wird zunächst

selbsttätig der Durchfluss durch den absteigenden Wärmeaustauscher gedrosselt. Infolgedessen sinkt die Temperatur bis zur Ruhetemperatur ab, worauf sich nunmehr selbsttätig die Beheizung einschaltet und die Ruhetemperatur aufrecht erhält.

Wird umgekehrt durch plötzliche Inbetriebnahme Reaktionswärme frei, so steigt die Temperatur über die Ruhetemperatur. Hierdurch schaltet sich die Beheizung selbsttätig aus, während sich der Durchfluss durch den absteigenden Wärmeaustauscher soweit öffnet, als zur Abführung der überschüssigen Reaktionswärme erforderlich ist.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Anordnungen war es beispielsweise erstmalig möglich, die Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen technisch und wirtschaftlich einwandfrei zu betreiben. Hier pflegen Betriebsperioden und Unterbrechungen häufig und kurzfristig in beliebigem Wechsel aufeinander zu folgen, Umstände, unter denen mit den bisher bekannten Syntheseöfen die Methanisierung nicht durchführbar war.

Auf den beiliegenden Zeichnungen ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens beispielsweise dargestellt.

Fig. 1 zeigt in schematischer Weise die Gesamtanordnung der beiden Wärmeaustauscher.

Fig. 2 und 3 veranschaulichen abgeänderte Ausführungsformen des im aufsteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers, während aus.

Fig. 4 eine abgeänderte Anordnung des im absteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers ersichtlich ist.

Die auszuführende Umsetzung findet in einem mit senkrechten Röhren ausgestatteten Kontaktapparat 1 statt. Der benutzte Katalysator liegt innerhalb der Röhre 2, während das Kühlmedium ausserhalb der Röhre umläuft. Die umzusetzenden Gase treten durch den Rohrstutzen 3 ein, während die entstandenen Reaktionsprodukte einschliesslich der Restgase bei 4 abgezogen werden. Das die Kontaktrohre 2 umspülende Heiz- und Kühlmedium verlässt durch eine Rohrleitung 5 den Kontaktapparat. Es gelangt sodann in einen Ausgleichsbehälter 6, der für die entstehenden Kühl-

mitteldämpfe ein Ableitungsrohr 7 besitzt, das in eine Rohrschlange 8 übergeht, die innerhalb eines Wärmeaustauschers 9 liegt, dem ein geeignetes Heiz- oder Kühlmedium durch die Rohrstutzen 10 und 11 zu- bzw. abgeführt wird.

Die in der Rohrschlange 8 kondensierten Kühlmitteldämpfe sammeln sich in der Rohrleitung 12 und gelangen von dort aus in eine gemeinsame Leitung 13, die aus dem Ausgleichsbehälter 6 die nicht verdampften Kühlmittelanteile unmittelbar weiterleitet.

Der Flüssigkeitsstand im Ausgleichsbehälter 6 kann durch ein Schauglas 12 beobachtet werden. Die Temperatur des thermosyphonartig umlaufenden Wärmetransportmediums erzeugt einen bestimmten Gasdruck, der von einem Manometer 14 gemessen wird, das durch eine Regelvorrichtung 15 seinerseits ein Ventil 16 steuert. Auf diese Weise kann man eine bestimmte Menge der entstehenden Kühlmitteldämpfe in den Wärmeaustauscher 8 herüberleiten und damit eine ganz bestimmte Kühlwirkung erzielen. Darüber hinaus kann auch der Ausgleichsbehälter 6 noch mit einer Kühlvorrichtung beispielsweise in Form von Rohrschlangen ausgestattet werden.

Mit Hilfe der Leitung 13 wird das umlaufende Heiz- und Kühlmedium in den aufsteigenden Wärmeaustauscher 17 geführt, der mehrere mit Rippenrohren besetzte Heizrohre 18 enthält, in welche sich das Kühlmedium verteilt, um schliesslich mit Hilfe der Leitung 19 in den Kontaktapparat zurückzuffliessen.

Der Wärmeaustauscher 17 besitzt in seinem unteren Teil eine Heizvorrichtung 20. Sie wird durch brennbare Gase oder Flüssigkeiten gespeist und von einem Regelventil 21 überwacht, das in Verbindung mit einem in der Rohrleitung 19 liegenden Temperaturmessgerät 22 die Heizflamme 20 regelt.

Anstelle von waagrecht liegenden Rippenrohren 18 kann der im aufsteigenden Wärmestrom liegende Wärmeaustauscher auch in Form einer Rohrschlange ausgeführt werden, wie es beispielsweise aus Fig. 2 ersichtlich ist. Hier strömt das zurückfliessende Kühlmedium aus dem Ausgleichsbehälter 6 in die Rohrleitung 23, die innerhalb des Wärmeaustauschers 14 schlangenförmig

ingeordnet und bei 24 an den Kontaktapparat angeschlossen ist. Die Heizung erfolgt durch einen ringförmigen Brenner 25.

Man kann den im aufsteigenden Heizmittelstrom liegenden Wärmeaustauscher auch nach Art von Fig. 3 als Rippenkörper 26 ausbilden, dem das Heizmedium durch ein fast bis zum Boden geführtes Rohr 27 zugeleitet wird, während es durch einen im oberen Teil des Rippenkörpers angebrachten Rohrstutzen 28 wieder abfließt. Die aufgesetzten Rippen 29 vermitteln eine gute Wärmeübertragung aus den aufsteigenden Heizgasen, die vom untergebauten Brenner 27 geliefert werden.

Bei Verwendung eines nicht verdampfbareren Wärmetauschmediums wird der absteigende Wärmeaustauscher in der aus Fig. 4 ersichtlichen Weise angeordnet. Der Sammelbehälter 6 ist in diesem Fall durch ein seitlich angebrachtes Ventil 30 mit der bereits früher erwähnten Schlange 8 verbunden, während die übrige Anordnung unverändert bleibt. Auf diese Weise kann man von dem dauernd flüssig umlaufenden Wärmeaustauschmedium jeweils einen bestimmten Anteil abzweigen und mit Hilfe von Kühlwasser herunterkühlen.

Beispiel

Um Stadtgas für Treibstoffzwecke verwendbar zu machen, wird es mit einer Geschwindigkeit von 100 obm in der Stunde durch einen Syntheseofen nach Fig. 1 geleitet, dessen Röhren mit einem kohlenoxydhydrierenden Nickelkatalysator gefüllt sind. Der Raum zwischen den Röhren ist mit Druckwasser angefüllt, das durch den Syntheseofen 1, den Ausgleichsbehälter 6 und den im aufsteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher 17 vermittels Thermosiphonwirkung umläuft. In den Betriebspausen wird die Apparatur mit Hilfe des Brenners 20 auf eine Ruhetemperatur in Höhe von 170° gehalten, und zwar mittels der Regleinrichtung 21, 22. Sobald durch den Syntheseofen Gas entnommen wird, bewirkt die auftretende Reaktionswärme, dass die Temperatur des Druckwassers fortgesetzt steigt, obgleich die Regleinrichtung 21, 22 das Heizgas bereits abgestellt hat. Die Temperatur würde beliebig weitersteigen. Um dies zu verhindern, ist das Kontaktmanometer 14 auf eine Arbeitstemperatur von $175 - 180^{\circ}$

eingestellt. Sobald die Temperatur 175° infolge der Reaktionswärme erreicht wird, öffnet sich das von dem Kontaktmanometer gesteuerte Dampfdurchlassventil 15 und lässt soviel Dampf in die Kühlschlange 8 eintreten, dass die Temperatur des Druckwassers nicht über $175 - 180^{\circ}$ ansteigt. Das Kondenswasser fließt durch die Leitung 12 dem Thermosiphonstrom am oberen Ende des Fallrohres 13 zu und verstärkt auf diese Weise den Umlauf des Kühlmittels.

Wenn nach Beendigung des Tankens der Gasstrom plötzlich abgestellt wird, so sinkt infolge Ausbleibens der Reaktionswärme die Temperatur des umlaufenden Druckwassers. Sobald der Dampfdruck unter die zu der Temperatur von 175° gehörende Höhe gefallen ist, steuert das Manometer 14 das Ventil 15 so lange, bis es ganz geschlossen ist. Dann tritt keine weitere zusätzliche Kühlwirkung mehr ein. Infolge der Wärmeabgabe nach aussen durch die ganze Apparatur sinkt die Temperatur aber allmählich weiter. Sobald 170° unterschritten werden, öffnet das Kontaktthermometer 22 das Gasventil 21 und beheizt den Wärmeaustauscher 17 derart, dass eine Temperatur von 170° im ganzen System wieder wie zu Beginn aufrecht erhalten wird.

Patentansprüche

1.)-Verfahren zur Temperatursteuerung exothermer Umsetzungen mit Hilfe eines wärmeübertragenden flüssigen Mediums, welches zwischen Reaktionsofen und Wärmeaustauschern umläuft, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das temperaturregelnde Wärmeträgermedium ganz oder teilweise vom Reaktionsapparat (1) ausgehend sowohl auf seinem absteigenden, als auch auf seinem aufsteigenden Weg je einen Wärmeaustauscher (8, 17) durchläuft, wobei der aufsteigende Wärmeaustauscher (17) bei fehlender oder ungenügend entwickelter Reaktionswärme heizt und andernfalls kühlt, während der absteigende Wärmeaustauscher (8) bei grösserer Wärmeentwicklung den Wärmeüberschuss abführt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass bei Verwendung von Druckwasser oder anderen im Rahmen des Reaktionskreislaufes verdampfbarer Medien im absteigenden Wärmeaustauscher (8), die entwickelten

Dämpfe dieses Mediums gekühlt werden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Betriebsunterbrechungen, Betriebsüberlastungen oder anderen Betriebsänderungen wechselseitig die Heizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) und/oder der Durchfluss des absteigenden Wärmeaustauschers (8) abgeschaltet werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beheizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) selbsttätig auf eine Ruhetemperatur und der Durchfluss durch den absteigenden Wärmeaustauscher (8) selbsttätig auf eine höher liegende Arbeitstemperatur eingestellt werden.

5.) Anwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 4, zur Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen.

RUHCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

PA. 659011-24:9-42

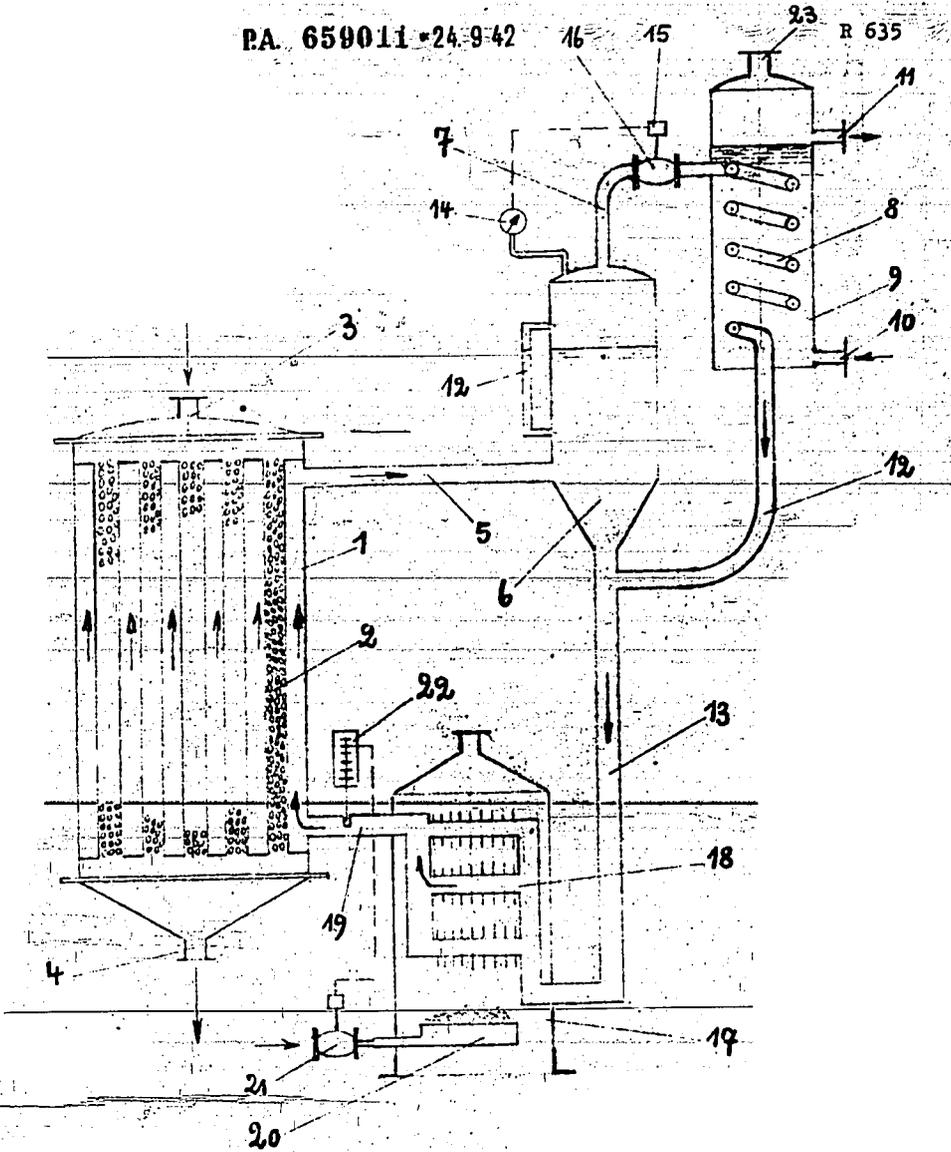


Fig. 1

R. 114104 D. 27

Rührchemie Aktiengesellschaft

R. 114104/106/129

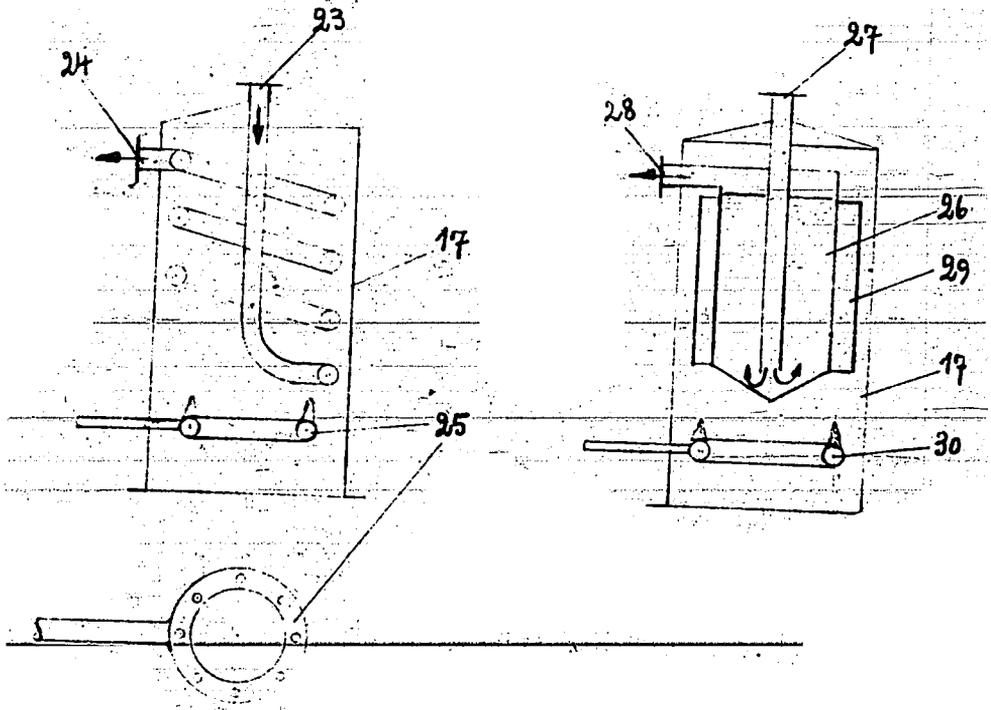


Fig. 2

Fig. 3

R 114104 D 27

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

R 114104/15 6/29

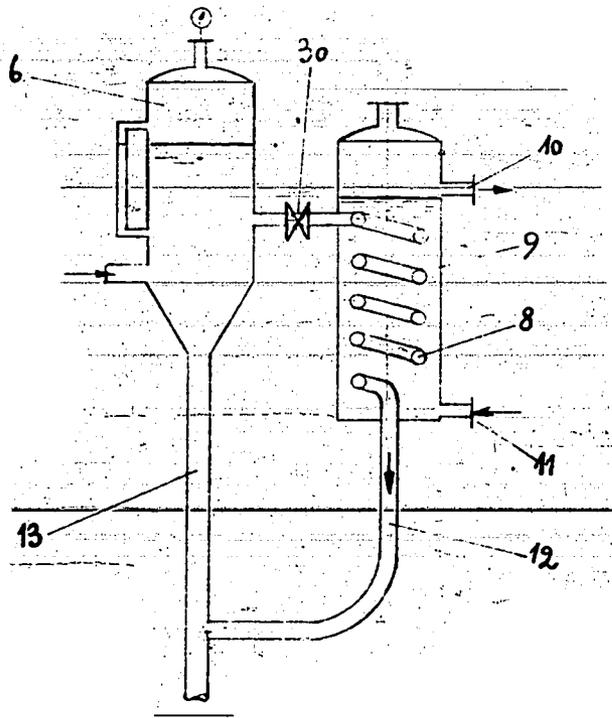


Fig. 4

R 114104 D2x

Rührchemie Aktiengesellschaft

R 114104 / 106 / 129