

Hr. H. = Herald & Kuperic 14/7
" Brunde } mit 3. Zug
9. Juli 1942.

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung exothermer Reaktionen.

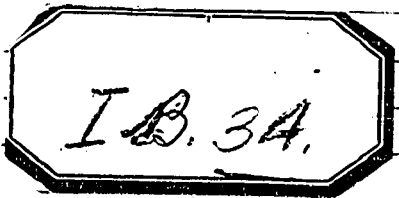
1
14

Für exotherme oder endotherme katalytische Reaktionen hat man bisher die verschiedensten Ofentypen verwendet. Man hat z.B. den Katalysator in Rohren angeordnet, die von aussen gekühlt oder beheizt sind, oder man hat den Katalysator zwischen ebenen, wärmeableitenden Wänden angebracht. Auch hat man schon Ringräume gebildet, deren innere und äussere Begrenzungswände zur Wärme-Abfuhr benutzt werden. Alle diese Bauarten haben den Nachteil, dass der Kontakt aus den verhältnismässig engen Räumen infolge Brückenbildung nur sehr schlecht und unter grossem Zeitaufwand wieder entfernt werden kann. Dies hat den Ausfall der Öfen beim Entleeren für längere Zeit und damit eine Produktionsverminderung zur Folge. Ausserdem lässt sich bei den schwierigen Entleerungsarbeiten eine Beschädigung des Ofens nicht immer vermeiden, und es ergeben sich hohe Reparaturkosten daraus.

Man hat schon versucht, beim Plattenofen durch abschraubbare seitliche Begrenzungswände das Entleeren des Katalysators zu erleichtern. Bei grossen Öfen muss aber das Plattenbündel mehrmals zwischengelagert werden, sodass trotz dieser Verbesserung noch breite Zonen bleiben, aus denen das Entfernen des Kontaktes mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist. Es ist auch schon vorgeschlagen worden, Öfen zu bauen, bei denen der Kontakt um die wärmeflüssigkeit durchströmten Rohre angeordnet wird. Bei dieser Konstruktion bildet der Kontakt praktisch eine einzige zusammenhängende Masse, die nur von den Kühlrohren durchsetzt ist. Der Kontakt hat infolgedessen bei dieser Ausführung viel weniger die Möglichkeit zur Brückenbildung und lässt sich leichter aus dem Ofen entfernen. Ordnet man einen solchen Ofen mit senkrechtstehenden Kühlrohren an, so ist jedoch ein gleichmässiges und unter Luftabschluss stattfindendes Einfüllen des Katalysators sehr schwierig.

Ein Sonderbeispiel für eine empfindliche exotherme Reaktion bietet die Reduktion des Kohlenoxyds mit Wasserstoff nach Fischer-Tropsch, bei der die grosse Wärmetönung der Reaktion unter möglichst geringer Temperatur-Erhöhung in den einzelnen Kontaktteilen beseitigt und möglichst gleichmässige Bedingungen geschaffen werden müssen.

Zur Aufrechterhaltung der angeführten Bedingung mussten eine Reihe von konstruktiven und bedienungsmässigen Schwierigkei-



ten in Kauf genommen werden. Konstruktiver Art treten sie besonders stark bei Reaktionen hervor, die unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, da hierbei besonders auf einen guten Abschluss des Kühlmittelkreislaufs vom Reaktionsraum geachtet werden muß. Eine Konstruktion, bei der man dies mit einiger Sicherheit vermeiden kann, ist der erwähnte Plattenofen. Er hat jedoch den schon erwähnten Nachteil der schweren Entleerbarkeit.

Es wurde nun gefunden, dass man mit praktisch horizontalen bzw. schwach geneigt liegenden Öfen, ~~die Temperaturbedingungen einhalten können, die den Reaktionsraum genau einhalten und die geschilderten Nachteile erheblich verringern kann.~~ in denen der Katalysator und das Reaktionsgut um einseitig geschlossene, zueinander parallel liegende Rohre (Kühlzapfen) untergebracht sind, und in denen sich das Kühlmedium, vorwiegend ein verdampfendes, befindet, die Temperaturbedingungen innerhalb des Reaktionsraumes genau einhalten und die geschilderten Nachteile erheblich verringern kann. Man kann zur Durchführung der Fischer-Synthese einen Apparat benutzen, bei dem die einzelnen mit Wasser gefüllten Kühlrohre z.B. in einem Abstand von 12 mm voneinander auf der Innenseite in einen Rohrboden eingewalzt sind, während auf der anderen Seite die Rohre einzeln zugeschweisst sind. Falls eine genügende Wärmeabfuhr nur durch Eigenzirkulation im Kühlmedium erreicht werden soll, ist es lediglich notwendig, dem Reaktionsofen als Ganzes eine gewisse Neigung, z.B. von 12°, zu geben. Da nach dem Beginn der Reaktion die Wärmeabfuhr durch die Verdampfung des Wassers erfolgt, so genügt bei einem Neigungswinkel von 12° im allgemeinen die Geschwindigkeit der aufsteigenden Dampfblasen, um eine genügende Zirkulation zu erzielen. Es kann jedoch auch eine stärkere Neigung, z.B. 15°, 20° usw., gewählt werden.

In Fällen, in denen man auf eine ganz besonders gute Zirkulation des flüssigen Kühlmediums Wert legt, kann man die Flüssigkeit zwangsläufig z.B. mit einer Pumpe so umwälzen, dass in die einseitig geschlossenen Rohre das Kühlmedium flüssig durch engere, eingesteckte, unten offene Rohre bis etwa zum geschlossenen Ende der ersteren eingeführt wird und dann um dieses Einsteckrohr in entgegengesetzter Richtung wieder zurückfließt, wobei gegebenenfalls durch die Wärmeaufnahme aus dem Katalysatorraum ein Verdampfen der Flüssigkeit eintreten kann.

Diese Vorrichtung kann man jedoch auch nur gelegentlich

benutzen, z.B. zum Anheizen des Ofens, indem man durch die eingesteckten Rohre in die "Kühlzapfen" Dampf einbläst. Im allgemeinen genügt es, einige Reihen der Kühlrohre, die dem Eintritt des reagierenden Mediums am nächsten liegen, mit Dampfeinblasrohren zu versehen. Die Anheizrohre werden zweckmäßig in Gruppen oder insgesamt miteinander verbunden und erhalten eine gemeinsame Durchführung nach außen.

Bis zum Beginn der Reaktion kann der Apparat ~~aber auch~~ durch vorgeheiztes Synthesegas oder gegebenenfalls durch ein Inertgas, vorzugsweise Wasserstoff, oder auf andere Weise angeheizt werden.

Dieses Kühlsystem bietet gegenüber dem bisherigen eine ganze Reihe von Vorteilen sowohl in der Erstellung des Apparates als auch im Gebrauch. Während bei den bisherigen Kühlsystemen, besonders bei den in der Fischer-Synthese vielbenutzten Plattenöfen, stets mehr oder weniger große Schwierigkeiten beim Ausbau des Katalysators sich ergaben, ist die Entleerung eines Ofens, der nach dem "Kühlzapfenprinzip" gebaut ist, wesentlich einfacher. Bei Anwendung von Plattenöfen mußten z.B. die Kontakte aus nur 7,4 mm breiten und 20 bis 50 mm langen Einzelkontakträumen entleert werden. Ein Entleeren über die ganze Länge war wegen der in den genannten Abständen auftretenden Kühlwasserrohre, die senkrecht zu den Platten verlaufen, nicht möglich. Bei Röhrenöfen mußte, da der Kontakt nicht ohne weiteres aus den Rohren herausfiel, jedes einzelne Rohr gesondert behandelt bzw. ausgebohrt werden. Hinzu kommen bei den nach dem Kühlzapfenprinzip gebauten Öfen noch konstruktive Erleichterungen, besonders die Tatsache, daß nur 1 Flansch vorhanden ist, der zu Undichtigkeiten Anlaß geben kann.

Besonders dem Plattenofen gegenüber ist, noch die leichte Reparaturmöglichkeit des neuen Systems hervorzuheben, da die Reparatur eines Einzelrohres hier keinerlei Schwierigkeiten macht. Außerdem ist der reparierte Ofen einem neuen vollkommen gleichwertig, wogegen die Reparatur eines Plattenofens stets eine gewisse Verschlechterung der Wärmeleitung des Systems in dem wiederhergestellten Ofenteil mit sich bringt, da die defekten Kühlrohre aus dem Ofen nicht entfernt werden können. In die beschädigten Rohre müssen kleinere Rohre eingeführt werden, die

aber nicht an den Kühlrippen zum Anliegen kommen.

Aus unseren Versuchen ergab sich, daß sowohl die außerordentlich temperaturempfindliche Synthese von Kohlenwasserstoffen nach Fischer als auch die Synthese von sauerstoffhaltigen Verbindungen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, die nach unseren Erfahrungen noch strengere Bedingungen an die Wärmeabfuhr des Kühlsystems stellt, nach vorliegendem Verfahren einwandfrei durchgeführt werden kann. Es läßt sich das vorliegende Verfahren auch auf weniger temperaturempfindliche exotherme Reaktionen unter sinngemäßer Änderung des Kühlsystems ohne weiteres anwenden, und beliebige andere Reaktionen in der Gasphase oder in der Flüssigphase können in dem Ofen durchgeführt werden.

Man kann das System sowohl mit einem flüssigen Medium betreiben, das bei der Aufnahme von Reaktionswärme in Dampf übergeht, als auch mit einem solchen, das flüssig bleibt und nur eine höhere Temperatur annimmt. Als Vertreter der ersteren Gruppe kommt vor allen Dingen Wasser unter verschiedenem Druck in Frage, aber auch andere Stoffe, z.B. Benzin, Mittelöl, Alkohol, Tetralin, Dekalin, oder Gemische von solchen Stoffen. Auch kann man nicht-brennende organische Flüssigkeiten, z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe u.dgl., verwenden. Flüssigkeiten der zweiten Art sind Diphenyl allein oder im Gemisch mit Diphenyloxyd, hochsiedende andere organische Körper, wie Glycerin, Glykol usw.. Es können jedoch auch Salzschnmelzen, flüssige Metalle, wie Blei und seine Legierungen, und Ähnliches angewandt werden.

Wenn ein verdampfendes Kühlmedium angewandt wird, so ist bei schräggestelltem Ofen und entsprechender Rohrweite eine ausgezeichnete Kühlung dadurch erzielbar, daß die aufsteigende Dampfblase an der oberen Rohrwandung entlang hochsteigt und die Flüssigkeit nach unten durchtreten läßt. Damit ist jederzeit wieder die Möglichkeit zur Verdampfung neuer Flüssigkeit gegeben, und Überhitzungen, wie sie beim Anstauen von Dampfblasen stattfinden müßten, werden vermieden. Voraussetzung ist nach dem Gesagten jedoch, daß die Rohre des Bündels eine lichte Weite haben, die es ermöglicht, daß die Dampfblase und die Flüssigkeit gleichzeitig aneinander vorbeigleiten können. Man wird deshalb stets Rohre von mindestens 10 mm lichter Weite in solchen Fällen wählen. Wenn man das Rohrbündel praktisch horizontal legt, so hat man diese natürliche

Zirkulation nicht, sondern muß für zwangsläufige Zuführung von Flüssigkeit bis an das Ende des geschlossenen Rohres gemäß Anspruch 3 Sorge tragen (siehe Abb. 1 der Anmeldung "Röhrensystem für Wärmeaustausch" vom 9. Juli 1942). Zu diesem Zwecke könnte man die Fundamentierung 8 bis 9 weglassen. Das gleiche System der zwangsläufigen Umwälzung muß man wählen, wenn man mit flüssig bleibendem Medium arbeitet, da sonst die Zirkulation auch bei schräg gestelltem Ofen im allgemeinen nicht genügt, um genügend kühlere Flüssigkeit bis an das geschlossene Rohrende zu führen.

Der Ofen ist besonders vorteilhaft für die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, anwendbar, wobei man auch durch die Besonderheiten des Kontaktes, des Druckes und der Arbeitsweise diesen Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen sehr steigern kann (z.B. nach den Synol-Anmeldungen O.ZZ. 12 930, 13 005 und 13 010).

Die Reaktionen können mit oder auch ohne Katalysator verlaufen. Der Katalysator kann entweder um die Rohre herum fest angeordnet sein oder auch mit der Flüssigkeit sich in Bewegung befinden, z.B. in Suspension vorhanden sein. Man kann auch andere wärmeliefernde Prozesse damit durchführen, z.B. die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasserstoff an olefinische Doppelbindungen unter Bildung von Aldehyden und Ketonen oder die Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol zur Erzeugung von Essigsäure u.s.f..

Der Ofen ist für beliebige Drucke anwendbar. Eine Ausführungsform, z.B. für einen Druck bis etwa 0,5 atü, zeigt Abb. 1 der Anmeldung "Röhrensystem für Wärmeaustausch", eine solche für mittlere Drucke, wie 10, 25, 50 atü oder auch beliebige noch höhere Drucke, wie 100, 250 und 1 000 atü, stellt die beiliegende Abb. 1 dar. Bei erhöhten Drucken, besonders bei Mitteldruck, bietet die Konstruktion besondere Vorteile wegen der leichten Zugänglichkeit des Kontaktraumes u.dgl.. Man kann das Rohrbündel-system verhältnismässig lang gestalten. Man wird sich jedoch auf eine Länge beschränken, die im Einklang steht mit den sonstigen Erfordernissen zur Durchführung der Reaktion. So kann man z.B. Öfen bis 5 Länge oder aber auch noch längere, z.B. von 10 und 12 m o.dgl., ausführen.

Der Durchmesser des Ofens hängt ausser von konstruktiven Erwägungen ebenfalls stark von den Erfordernissen der Reaktion ab.

Im allgemeinen kann man Öfen von 2 m, 3 m und gegebenenfalls noch grösserem Durchmesser wählen.

Der Katalysator kann direkt durch die äussere Umhüllung gegen die Aussenatmosphäre begrenzt sein. Er kann auch in der äusseren Umhüllung in einer zweiten, vorteilhaft dünnwandigen Begrenzung, z.B. aus Blech, enthalten sein. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn es sich um eine luftempfindliche Katalysatormasse handelt, die im Inertgas eingefüllt werden muss. In diesem Fall hat man den Katalysatorraum zweckmässig durch ein eigenes System umhüllt, das von obenher beschickt werden kann, unter Umständen unter teilweiser Abdeckung während des Füllens, und das von untenher mit Inertgas, wie Stickstoff, vor allem aber Kohlensäure u. dgl., gespült werden kann.

Der eigentliche Kontaktraum in dem umhüllenden Mantel kann von beliebiger Gestalt sein. Vorteilhaft wird er rechteckig gewählt. Bei einer Unterbringung in einem druckfesten Mantel kann er aber auch eine andere Gestalt erhalten, z.B. vieleckig sein oder rund oder teilweise rund mit abgeflachter oberer und unterer Fläche u.dgl..

Die Weite für die das Kühlmedium führenden Rohre kann innerhalb erheblicher Grenzen schwanken und wird ausser von strömungstechnischen Gesichtspunkten vor allem durch die Menge der ab- bzw. zuzuführenden Wärme und die zulässige Überhitzung bzw. Unterkühlung des Raumes bestimmt. So wird man im allgemeinen Rohrdurchmesser von 10 bis 100 mm äusserer Weite annehmen. Meist liegt das günstigste Gebiet zwischen 20 und 50 mm.

Auch der Abstand der Rohre zueinander wird von ähnlichen Überlegungen bestimmt. Er wird im allgemeinen zwischen 5 und 30 mm liegen, in einzelnen Fällen können jedoch auch grössere Abstände, z.B. 50 mm, 100 mm und mehr, gewählt werden.

Der Ofen wird zweckmässig so hoch über dem Erdboden angeordnet, dass man den darunter befindlichen Raum zum Begehen verwenden kann und mit Hilfsgeräten, wie Wagen, Bücken u.dgl., zum Abdecken des Ofenmantels, Ausleeren des Kontaktes und ähnlichen Hilfsmassnahmen unterkommen kann.

Das Material für den Ofen kann in üblicher Weise gewählt werden, z.B. aus gewöhnlichem Stahl bestehen. Für korrodierende Atmosphäre kann man beständige Stähle, Plattierungen, Überzüge von Email u.dgl. benutzen. Das Einfüllen des Kontaktes kann durch Mannlöcher im Ofenmantel erfolgen.

Beispiel.

In einem Röhrenofen mit einseitig geschlossenen Rohren wird die Reduktion von Kohlenoxyd zu Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, besonders Alkoholen, durchgeführt. Dabei wurde ein aus der Abbildung ersichtlicher Ofen verwendet, der wie folgt arbeitet. Das Gas tritt durch den Gaseingangsstutzen 1 ein und bewegt sich von oben nach unten durch den Kontaktraum 2. Das Gas und die entstandenen Reaktionsprodukte werden an dem Stutzen 3 abgezogen. Der eigentliche Kontaktraum 2 ist in einem in einen Blechmantel 4 eingeschlossenen Raum rechteckigen Querschnitts enthalten. Er wird gekühlt durch ein Rohrbündel, das aus einzelnen einseitig geschlossenen, parallel geführten Rohren 5 zusammengesetzt ist. Die in einem Abstand von 9 mm angeordneten Rohre sind durch Versteifungen 6, die im Abstand von 60 cm zueinander angebracht sind und aus 10 mm dicken Platten bestehen, in ein einziges unbewegliches System verwandelt. Die Rohre stehen voll siedendem Wasser. Die durch die Reaktion entwickelte Wärme wird durch die Bildung von Dampf weggeführt. Dieser steigt durch ein Abführungsrohr 7 und wird durch ein Trenngefäß 8 abgelassen. In das gleiche Trenngefäß führt man durch die Öffnung 9 Frischwasser zu in der Menge, wie es der Verdampfung entspricht. Durch das Aufsteigen der Dampfbälgen in 7 wird aus dem Trenngefäß 8 durch die Leitung 10 Wasser angesaugt, das in den Vorraum 11 eintritt. Zum Anheizen des Systems kann bei 12 zusätzlich Heizdampf eingeführt werden.

Es wird ein Eisenschmelzkontakt von 1 bis 2 mm Korn in reduziertem Zustand in den Ofen eingefüllt. Als Synthesegas wird ein Wassergas, das aus 43 % Kohlenoxyd, 53 % Wasserstoff, 3,5 % Kohlendioxyd und dem Rest aus Stickstoff und Methan besteht, und das weitgehend von Schwefel befreit ist, angewandt. Der Arbeitsdruck beträgt 20 Atm.. Die Synthese wird bei einer Gasbelastung von 350 Ltr. stündlich je Ltr. Kontakt durchgeführt, wobei etwa 150 Ltr. Gas je Liter Kontakt und Stunde umgesetzt werden. Bei einer Temperatur von 195° entstehen etwa 150 g feste und flüssige Produkte und etwa 14 g gasförmige. Die Methanbildung liegt bei 10 % der zu Kohlenwasserstoff umgesetzten Gasmenge.

Das flüssige Produkt hat folgende Zusammensetzung:

35 bis 200°	= 50 %
200 " 350°	= 34 %
> 350°	= 16 % .

Dabei beträgt der Alkoholgehalt in den Anteilen bis 350° zwischen 50 und 60 %. Dieses Ergebnis entspricht demjenigen, das man unter vergleichbaren Bedingungen bei Anwendung eines Plattenofens mit 7,4 mm Plattenabstand erhält.

Nach 6 Monaten Betriebsdauer wurde der Kontakt ausgebaut. Dabei benötigte man für das Entleeren 1 Stunde/m³, während der Plattenofen etwa 150 Stunden/m³ Kontaktraum an Entleerungszeit benötigte.

Patentansprüche:

1.) Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung exothermer Reaktionen, vorzugsweise zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, unter Abführung der Reaktionswärme durch eine Wand an ein wärmeaufnehmendes Mittel, dad. gek., daß in dem praktisch horizontalen bzw. schwach geneigt liegenden Ofen der Katalysator und das Reaktionsgut um einseitig geschlossene, zueinander parallel liegende Rohre untergebracht sind, in denen sich das Kühlmedium, vorwiegend ein verdampfendes, befindet.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dad. gek., daß man im Umsetzungsraum bei erhöhten Drucken, vorzugsweise über 8 Atm., arbeitet.

3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dad. gek., daß in die einseitig geschlossenen Rohre das Kühlmedium flüssig durch engere, eingesteckte, unten offene Rohre bis etwa zum geschlossenen Ende der ersteren eingeführt wird und dann um diese Einsteckrohre in entgegengesetzter Richtung wieder zurückfließt, wobei gegebenenfalls durch die Wärmeaufnahme aus dem Katalysatorraum Verdampfen der Flüssigkeit eintreten kann.

Zeichnung.

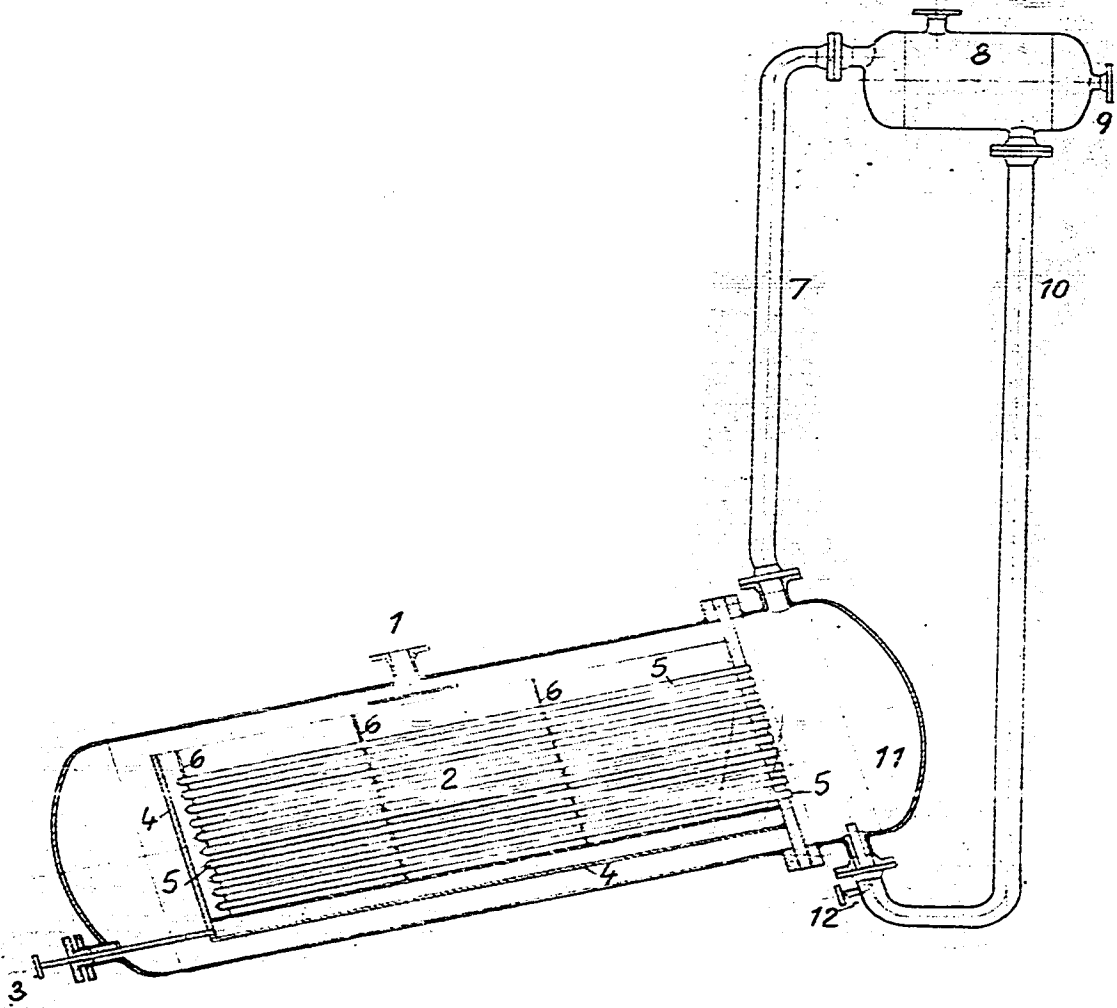


Abb. 1

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H.

SK 9742

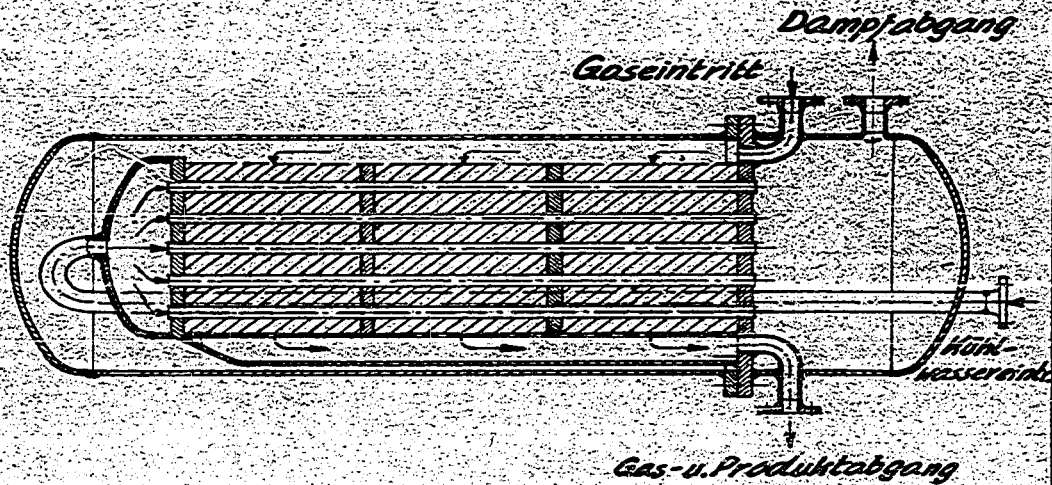
DN-Formel A 6

8.7.22. 400. 200

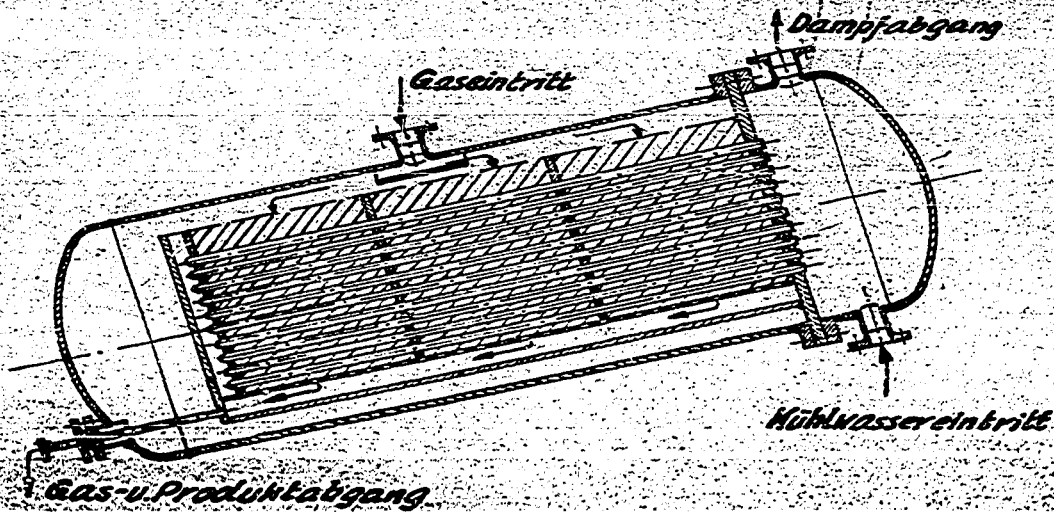
Synol-Versuche.

Ausführungsformen des Außenkontakt-Röhrenofens.

:mit beiderseits offenen Kühlrohren.



:mit einseitig geschlossenen Kühlrohren (Kühlzapfenofen).



01.10.39.14