

Ruhrchemie A.-G.

Han/An

R 479
312
Oberhausen-Holten, den 5.1.1940

Rae 100

Verfahren zur Abführung der bei der Kohlenoxyd-Hydrirung entstehenden Reaktionswärme.

Führt man die Kohlenoxyd-Hydrirung mit Eisenkatalysatoren oder ähnlichen Kontakten durch, so liegen die Reaktionstemperaturen derart hoch, dass bei Verwendung von Kühlwasser sehr hohe Drücke im Flüssigkeitsteil der Kontaktapparatur entstehen. Da einer Temperatur von 270° bereits ein Wasserdampfdruck von über 56 atü entspricht, werden die Syntheseöfen sehr schwer und teuer. Ausserdem können diejenigen Kontaktapparate, welche für bei niederen Temperaturen arbeitende Katalysatoren bestimmt waren, nicht mit solchen Katalysatoren betrieben werden, welche erst bei höherer Temperatur ihre Wirksamkeit entfalten. Man hat daher bereits vorgeschlagen, organische Flüssigkeiten als Kühlmedium zu verwenden, welche einen höheren Siedepunkt als Wasser besitzen, z.B. Methylnaphthalin, Diphenyloxylid u. dergl. Derartige Stoffe sind jedoch sehr teuer, sodass sie für Grossanlagen nicht infrage kommen.

Es wurde gefunden, dass gewisse Fraktionen der aus Kohlenoxyd und Wasserstoff synthetisch entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe als Kühlflüssigkeit besonders geeignet sind. Die Siedelage dieser Fraktionen ist so zu wählen, dass sie einerseits frei sind von zu leicht siedenden Bestandteilen, welche den Dampfdruck unnötig erhöhen, und andererseits keine derart hochsiedenden Bestandteile enthalten, welche bei der Synthesetemperatur zur Zersetzung neigen. Die benutzten Kühllöle müssen ferner frei sein von höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen, welche sich bei Raumtemperatur fest ausscheiden können. Im Allgemeinen haben sich die zwischen 200-300° siedenden Anteile der Kohlenoxyd-Hydrirung als besonders geeignet erwiesen.

Oft ist es von Vorteil, die primär entstehenden Kohlenwasserstoffe vor ihrer Benutzung als Kühlflüssigkeit einer Wärmebehandlung bzw. einer Druckwärmebehandlung zu unterziehen, um sie dadurch thermisch stabiler zu machen. Man kann die Pri-

zärfraktion bzw. die wärmebehandelten Kohlenwasserstoffe vor dem Einfüllen in den Kontaktofen auch noch mehr oder weniger weitgehend hydrieren, um die zur Polymerisation und Verharzung neigenden Olefine zu entfernen.

Bisher fanden derartige aliphatische Kohlenwasserstoffe als Wärmeübertragungsmittel keine Verwendung, weil sie keine besonders hohe Erhitzung vertragen. Sie können daher nicht zwischen einer hochtemperierten Wärmequelle und einer Wärmeverbrauchsstelle umlaufen, weil sie sich hierbei leicht zersetzen. Im Rahmen der Kohlenoxyd-Hydrierung besteht diese Gefahr nicht, denn die entstehende Reaktionswärme wird bei sehr genau geregelter Temperatur mit ausreichend bemessenen Wärmeaustauschflächen abgeführt. Es besteht dabei an keiner Stelle die Gefahr einer gefährlichen Überhitzung, sodass auch leicht zersetzliche Kohlenwasserstoffe lange Zeit als Wärmeüberträger in Betrieb sein können.

Es ist nicht zweckmässig, an Stelle der eigenen synthetischen Kohlenwasserstoffe Mineralöle anderer Herkunft zu verwenden. Bei Undichtigkeiten der Apparatur würden in diesem Falle fremde Öle in den Syntheseraum eintreten und zu Schädigungen des Katalysators führen. Es besteht also die gleiche Gefahr, wie bei der Verwendung von Kühlwasser. Infolge des hohen Überdruckes konnte das Wasser bereits durch geringe Undichtigkeiten in grosser Menge in die Kontaktmasse eindringen, welche dadurch völlig unbrauchbar wurde.

Verwendet man dagegen syntheseeigene Öle als Kühlflüssigkeit, so können durch Undichtigkeiten der Apparatur keine Schwierigkeiten entstehen. Man kann in diesem Fall unter Umständen sogar auf eine gasdichte Trennung zwischen Syntheseraum und Kühlmittel-Räumen überhaupt verzichten.

Von Zeit zu Zeit sind die als Kühlflüssigkeit gebrauchten synthetischen Öle ganz oder teilweise durch frisch erzeugte Kohlenwasserstoffe zu ersetzen. Die gebrauchten Anteile kann man entweder ohne Verlust in den Produktionsprozess zurück-

leiten oder sie zur Weiterverarbeitung fortlaufend durch die Syntheseföfen führen. Im letzteren Fall werden Schwankungen in der Beschaffenheit der Öle an allen Stellen des Betriebes vermieden. Wenn sie nicht allzu lange als Kühlflüssigkeit Verwendung fanden, lassen sich die ausgewechselten Öle ohne weiteres zusammen mit den normalen Syntheseprodukten weiterverarbeiten.

In an sich bekannter Weise lässt man die zur Verwendung kommenden Kühlöle zwischen den Kontaktöfen und einem Dampfkessel umlaufen, sodass auch bei Verwendung von synthetischen Ölen die Ausnutzung der bei der Kohlenoxyd-Hydrierung entstehenden Reaktionswärme möglich ist.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen sind nähere Einzelheiten der erfindungsgemässen Arbeitsweise ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

Aus den Primärprodukten einer mit Hilfe der Kohlenoxyd-Hydrierung durchgeführten Kohlenwasserstoff-Synthese wurde durch Kondensation, fraktionierte Destillation oder ähnliche Massnahmen ein zwischen 200-320° siedendes Dieselöl abgetrennt. Von diesem Öl führte man 10% fortlaufend dem Röhrensystem der bei 230° betriebenen Kontaktapparate zu. Dieselbe Kühlölmenge wurde dem Röhrensystem fortlaufend entnommen und in die Hauptmenge der Primärprodukte zurückgegeben.

Der Synthesofen brauchte als Kühlmittel eine Füllung von 5,5 bzw. 4,1 t Dieselöl und erzeugte täglich etwa 2 t flüssige Produkte mit 30% Dieselöl. Wurden hiervon 10% = 60 kg als Kühlöl täglich durch den Ofen geführt, so erfolgte nach je demal 70 Tagen eine Erneuerung des im Ofen umlaufenden Kühlmittel-Vorrates.

Ausführungsbeispiel 2:

Aus den Primärprodukten einer Kohlenoxyd-Hydrierung wurde eine zwischen 230-260° siedende Fraktion herausgeschnitten und durch Wasserstoffgas in Gegenwart von feinverteiltem Kobalt

oder Nickel solange hydriert bis der Olefingehalt sich auf weniger als 0,5 Vol.-% belief. Dieses hydrierte Öl wurde als Kühlflüssigkeit in einen Kontaktofen eingefüllt, dessen Arbeitstemperatur 270-280° betrug.

Ausführungsbeispiel 1:

Die über 140° siedenden Produkte einer Mitteldrucksynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden in einem Röhrenerbiter üblicher Bauart bei rund 500° und bei einem Druck von 5-10 atü einer Wärmebehandlung unterzogen. Aus dem Reaktionsprodukt wurde die zwischen 200-230° siedende Fraktion herausgeschnitten und für einen Synthesofen als Wärmeübertragungsflüssigkeit verwendet. Bei einer Reaktionstemperatur von 245° betrug der Dampfdruck der Kühlflüssigkeit 1-2 atü. Auch im Dauerbetrieb von mehreren Monaten zeigte diese Kühlflüssigkeit keine Gasbildung, Zersetzung, Ausscheidung oder sonstige nachteilige Veränderung.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Abführung der bei der Kohlenoxyd-Hydrierung entstehenden Reaktionswärme durch indirekten Wärmeausgleich mit unlaufenden Flüssigkeiten, dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit Teile der bei der Synthese selbst entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe Verwendung finden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine diesellohrtartige, annähernd zwischen 200-320° siedende Fraktion der Kohlenoxyd-Hydrierungsprodukte als Kühlflüssigkeit verwendet.

3.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die als Kühlflüssigkeit zu verwendenden synthetischen Kohlenwasserstoffe einer vorherigen Wärmebehandlung bzw. Druckwärmebehandlung unterwirft.

4.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1-3, d a d u r c h
g e k e n n z e i c h n e t , dass man ^{die} als Kühlmittel zu ver-
wendenden synthetischen Kohlenwasserstoffe vorher hydriert.

5.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass man die als
Zubflussigkeit verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffe
ganz oder teilweise und fortlaufend oder absatzweise durch
frisch erzeugte synthetische Öle ersetzt, wobei die ausgewech-
selten Anteile in den Produktionskreislauf zurückkehren.

6.) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die als Kühl-
flüssigkeit benutzten synthetischen Kohlenwasserstoffe ihre aus
dem Reaktionsraum entnommene Wärme durch Umlauf an einen Wasser-
dampfessel abgeben.

RUIRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT