

V15

19.5.1942

Entwurf

300069

001417

Verfahren zur Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese durch Kohlenoxydhydrirung bei erhöhten Temperaturen und Drucken.

Die große Wärmeentwicklung bei exothermen Reaktionen benötigt in der Technik eine schnelle und glatte Wärmeabfuhr. Besondere Aufgaben stellt die Kohlenwasserstoffsynthese durch Kohlenoxydhydrirung, namentlich wenn sie unter Druck durchgeführt wird, bei der zur Erzielung gleichmäßiger Ausbeuten in der Regel unter so scharfer Temperatureinstellung gefahren wird, daß die Schwankungen höchstens $\pm 0,5^\circ\text{C}$ betragen. Es wurde hierfür beispielsweise vorgeschlagen, den Kontaktapparat derart mit einem Erzeuger von Hochdruckdampf zu verbinden, daß eine Wärmeübertragung zwischen beiden stattfindet. Bei der Durchführung dieser Maßnahme erfolgt eine Abfuhr der Reaktionswärme sowohl durch Wasserverdampfung als auch durch Temperaturerhöhung des gebildeten Dampfes. Weiter wird die Wärmeableitung durch Übertragung auf erhitzte Flüssigkeiten, wie Wasser oder Öl, vorgenommen. In der Großtechnik wird vornehmlich eine Arbeitsweise benutzt, bei der die Reaktionswärme praktisch vollständig durch Wasserverdampfung abgeleitet wird, wobei jedoch das Wasser unter einem solchen Druck gehalten wird, daß die Dampfentbindung erst in einem besonderen an die Kühlrohre angeschlossenen Kessel stattfindet. Der durch die Reaktionswärme gebildete Wasserdampf wird dann für beliebige Zwecke verwandt. Das von dem gebildeten Dampf befreite Druckwasser kehrt im Kreislauf zu den Kühlrohren zurück. Nach einem besonderen Vorschlag wird die Ableitung der Reaktionswärme

durch Verdampfen von Flüssigkeiten in der Weise vorgenommen, daß die Flüssigkeit in dünner Schicht an den Kühlrohrwänden entlanggeführt wird, wobei eine Druckregelung zur Beeinflussung des Kochpunktes des Wassers erfolgen kann.

Die Durchführung der CO-Hydrierung unter Ableitung der Reaktionswärme durch Verdampfung von Flüssigkeiten bedingt nun bei Benutzung der technisch zur Verfügung stehenden Mittel infolge der flüssigen Phase, in der das Kühlmittel zugeleitet wird, eine Arbeitsweise, bei der Reaktionstemperatur und Temperatur der Siedeflüssigkeit praktisch gleich gehalten werden. Dies gilt besonders für die Verwendung von Druckwasser als Kühlmittel. Eine Anwendung der als Wärmeausgleichsmittel benutzten Flüssigkeiten bei Siedetemperaturen, die wesentlich niedriger als die Reaktionstemperatur liegen, hat sich praktisch als nicht durchführbar erwiesen, weil alsdann ein zu starker Wärmestrom aus der Kontaktmasse und damit große örtliche Unregelmäßigkeiten im Syntheseverlauf eintreten. Mit höherer Reaktionstemperatur, wie sie z.B. die Eisenkontakte verlangen, ist also auch die Anwendung einer entsprechend hoch erhitzten Kühlflüssigkeit notwendig, die für den Fall, daß sie relativ niedrig siedet, infolge des dann herrschenden hohen Dampfdruckes die Anwendung von Hochdruckapparaten notwendig macht.

Es wurde nun erkannt, daß sich besondere Vorteile bei der Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese, besonders unter Druck, ergeben, wenn die Wärmeableitung durch Übertragung auf umlaufenden Wasserdampf stattfindet, der einen Wärmegefäßspeicher entnommen wird. Hierbei erfolgt die Wärme-

ableitung einzig durch Erhöhung der Temperatur des umlaufenden Wasserdampfes. Man kann z.B. die Drucksynthese unter Verwendung von Eisenkontakten bei 250° mit einem Wasserdampf vornehmen, der einen bei 185° gehaltenen Gefällespeicher entnommen wird, und hierbei die Geschwindigkeit des Wasserdampfes in den Kühlrohren derart einregeln, daß er beim Verlassen des Kontaktapparates eine Temperatur von annähernd 200° hat. Eine schädliche Temperaturerniedrigung, durch die Unregelmäßigkeiten im Reaktionsablauf oder allgemein eine Verlangsamung oder ein Erliegen der Umsetzung ausgelöst werden, wurde dabei an keiner Stelle des Kontaktraumes, auch nicht an der Eintrittsstelle, beobachtet.

Die bisherige großtechnische Durchführung der Kohlenoxydhydrierung, bei der vornehmlich unter sorgfältiger Innehaltung einer bestimmten Temperatur im ganzen Kontaktraum mit einer Spanne von nicht mehr als $\pm 0,5^\circ\text{C}$ gefahren wird, ist naturgemäß an eine verhältnismäßig schlechte Ausnutzung des Kontaktes nach Erreichung der Höchsttemperatur gebunden. Nachdem das Synthesegas an einer, in der Regel in der Nähe des Gaseintritts liegenden Stelle des Kontaktes die Höchsttemperatur erreicht hat und damit zwangsläufig eine Verarmung des Synthesegases an den Reaktionsteilnehmern eintritt, erniedrigt sich gleichzeitig der Umsetzungsgrad der Reaktionsteilnehmer im Gemisch.

Das erfindnerische Verfahren ergibt nun erstmals die Möglichkeit, großtechnisch die Umsetzung in einem einzigen Durchgang durch den Synthesofen wesentlich zu erhöhen, indem entsprechend der Verarmung des Gases an den Reaktionsteilnehmern der Umsetzungsgrad durch Temperaturerhöhung aufrecht erhalten wird. In diesem Falle wird die Erfindung derart durchgeführt, daß das Kühlmittel mit einer von der Reaktionstemperatur nur wenig

abwählenden Temperatur eingestellt wird. Beispielsweise kann die Drosselung unter Steigerung der Temperatur während des Durchgangs bei 187 bis 208° gehalten werden, was durch Einführung des Wasserdampfes in die Kühlrohre mit einer Temperatur von 182° und Abführung der Reaktionswärme in einem solchen Maße, daß der Wasserdampf beim Austritt eine Temperatur von 200° hat, leicht erreicht wird. Soll dagegen die Kohlenoxydhydratierung unter Vermeidung von Eisenkontakten bei einer Temperatur von 235°, bis zum Ofenaustritt auf 265° steigend, ausgeführt werden, so wird der Wasserdampf beispielsweise mit 230° eingeleitet. Durch entsprechende Regelung der Dampfgeschwindigkeit ergibt sich alsdann dafür, daß ein Ansteigen der Reaktortemperatur auf 260° erfolgt.

Die Durchführung der Kohlenoxydhydratierung ist gestaltet sich in diesem Falle derart, daß ungefähr 80% des aus dem Reaktor mit einer Temperatur von ca. 250° austretenden Wasserdampfes für den Kreislauf verwendet werden. Der Rest des Wasserdampfes wird in Speicher unter Erzeugung eines Dampfes von einer Temperatur von beispielsweise 195° entspannt. Durch Kondensation entsprechender Mengen dieses Dampfes von einer Temperatur von 195° an dem aus dem Reaktor mit einer Temperatur von 260° austretenden Kreislauf-Wasserdampf wird dieser auf die gewählte Einleitungs-temperatur von 230° gebracht.

Durch die erfindungsgemäße Arbeitsweise werden wesentliche Vorteile erzielt. Die Benutzung von Wasserdampf von einer Temperatur, die unter der Reaktions-temperatur liegt, gestattet zunächst eine weit einfachere Einregulierung der Reaktions-temperatur. Eine der Haupt-schwierigkeiten für die technische Durchführung der Kohlenoxydhydratierung unter alleiniger oder vorwiegend

Wärmeableitung durch Verdampfung von Flüssigkeiten besteht bekanntlich in der Notwendigkeit der Einhaltung der jeweils zu verwendenden Reaktionstemperatur. Sowohl bei der Durchführung der Synthese bei Aufhaltung einer bestimmten Reaktionstemperatur im ganzen Ofen wie auch unter Steigerung der Reaktionstemperatur zwecks Aufrechterhaltung eines befriedigenden Umsetzungsgrades bei fortschreitender Verarmung des Gases an Reaktionsteilnehmern sind nun bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ganz wesentliche Fortschritte bedingt. Im ersten Falle sind die Vorteile vornehmlich apparativer Art, während in letztgenanntem Falle ein technisch völlig neues Verfahren geboten wird, mit dem überhaupt erst großtechnisch eine Durchführung der Synthese unter Ausnutzung der durch Temperatursteigerung gebotenen Vorteile erreicht wird.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenwasserstoffsynthese durch Kohlenoxydhydrierung, besonders mit Eisenkontakten, bei erhöhten Temperaturen und Drücken unter Abführung der überschüssigen Reaktionswärme durch Kühlmittel, die im Kreislauf durch in die Kontaktmasse eingebettete Rohre geleitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Übertragung der überschüssigen Reaktionswärme auf umlaufenden Heißdampf erfolgt, der mit einem Wärmegefällespeicher in Verbindung steht und mit einer niedrigeren Temperatur als der Reaktionstemperatur in die Öfen eingeführt wird.

100074

001522

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthese bei steigender Temperatur entsprechend der Verarmung des Gases an den Reaktionsteilnehmern durchgeführt wird.

1422A

Herren
Naegeli & Co.,
B e r n / Schweiz,
Bundesgasse 16.

Pat.Abt.FG/Mo/Su.

Betrifft:

Kennzahl:

Wir bitten Sie, die Einzahlung der **Jahrestaxe**
für das obige Patent, die bis zum **ohne Zuschlag**
vorzunehmen, für uns zu vermitteln.

Die Vertretung des obigen Patentes in
haben für uns die Herren:

Wir bitten Sie um beschleunigte Zustellung einer
Rechnung, in der die gesamten durch die Einzahlung ent-
stehenden Kosten enthalten sind, damit wir umgehend die
Genehmigung für die Beschaffung der benötigten Devisen be-
wirken können.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Handwritten signature