

Herrn Dr. K a l k .

Wir haben eine vorteilhafte Möglichkeit gefunden, um unsere Kontaktöfen ohne Erhöhung des Dampfdruckes auf der Flüssigkeitsseite bei höheren Temperaturen fahren zu können. Ich bitte zu prüfen, ob das Nachstehende zur Anmeldung geeignet ist.

Bei gewissen Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, z.B. Eisenkatalysatoren liegen die Reaktionstemperaturen so hoch, dass man bei Verwendung von Wasser als Kühlflüssigkeit sehr hohe Drücke in Flüssigkeitsteil der Kontaktapparatur erhält. Beispielsweise entspricht einer Temperatur von  $270^{\circ}$  ein Wasserdampfdruck von über 56 Atm. Dies hat zur Folge, dass die Kontaktapparaturen sehr schwer und teuer werden sowie dass diejenigen Kontaktapparaturen, welche für andere, bei niederen Temperaturen arbeitende Katalysatoren gebaut wurden, nicht mit solchen Katalysatoren betrieben werden können, welche erst bei höheren Temperaturen wirksam werden.

Man hat zwar schon vorgeschlagen, in solchen Fällen organische Flüssigkeiten zu nehmen, welche einen höheren Siedepunkt als Wasser haben, z.B. Methylnaphthalin, Diphenyloxyd usw. usw., aber diese Stoffe sind sehr teuer und technisch nicht in beliebigen Mengen zu erhalten. Ihre Anwendung in Grossanlagen scheitert daher an der Kostenfrage und an der Beschaffungsmöglichkeit.

Es wurde nun gefunden, dass in unserem Falle gewisse Fraktionen der aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei der Synthese selbst anfallenden höheren Kohlenwasserstoffe mit Vorteil als Kühlflüssigkeit verwendet werden können. Dabei wird die Siedelage der Fraktion so gewählt, dass sie einerseits frei ist von so leicht siedenden Bestandteilen, welche den Dampfdruck unnötig erhöhen und andererseits möglichst frei ist von so hoch siedenden Bestandteilen, welche dazu neigen, sich bei den Reaktionstemperaturen zu zersetzen, sowie ferner frei ist von höheren Paraffin-Kohlenwasserstoffen, welche sich bei Raumtemperatur fest ausscheiden. Im allgemeinen haben sich die zwischen

200° und 300° siedenden Anteile als geeignet erwiesen.

Es kann von Vorteil sein, nicht die primär entstehenden Kohlenwasserstoffe direkt zu benutzen, sondern diese vorher einer Wärmebehandlung, bzw. Druckwärmebehandlung zu unterziehen und sie dadurch thermisch stabiler zu machen. Auch kann man die Primärfraktion, bzw. die wärmebehandelten Kohlenwasserstoffe vor dem Einfüllen in den Kontaktofen mehr oder weniger vollständig hydrieren zur Beseitigung der zu Veränderungen neigenden Olefine.

Man musste bisher in der Technik davon absehen, derartige aliphatische Kohlenwasserstoffe als Wärmeüberträger zu benutzen, weil die Aufgabe in der Regel anders gestellt war. Meist handelte es sich nämlich darum, die Wärme einer energiereichen Heizquelle mittels der Flüssigkeit als Überträger bei bestimmten Temperaturen schonend an irgendeine Stelle hin zu übertragen. Dabei liefen die Kohlenwasserstoffe in den Erhitzern wegen der hohen Übertemperaturen durch Flammen oder dergleichen Gefahr, sich zu zersetzen. In dem vorliegenden Falle liegen die Verhältnisse jedoch umgekehrt, da man die Wärme aus einem Raum von sehr genau geregelter Temperatur mittels überdimensionierter Austauschflächen, nämlich dem Kontaktapparat, an kältere Teile überführen muss. Hierbei besteht, wie leicht einzusehen ist, an keiner Stelle die Gefahr der Überhitzung der an sich leicht zersetzlichen Kohlenwasserstoffe. Unsere Erfahrung hat denn auch gezeigt, dass für die vorliegende Aufgabe aliphatische Kohlenwasserstoffe aus der Synthese selbst ohne jede Schwierigkeit als Wärmeüberträger verwendet werden können.

An Stelle der stets in gleichmässiger Beschaffenheit und in einheitlicher Zusammensetzung anfallenden, eigenen synthetischen Kohlenwasserstoffe kann man auch, wie Versuche gezeigt haben, nicht etwa andere Mineralöle von beliebiger Herkunft, z.B. aus Erdölen, verwenden.

Ausser dem Eingangs genannten Vorteil der Vereinfachung und Verbilligung der Apparatur entstehen aber ferner noch dadurch Vorteile von entscheidender Bedeutung, dass bei Undichtigkeiten innerhalb der Apparatur keine fremden Stoffe in den Reaktionsraum hineingelangen. Dies kann z.B. bei Öfen mit Wasserfüllung sehr unangenehm werden. Das Wasser steht unter einem

gegenüber dem Syntheseraum hohen Überdruck und strömt aus bereits geringen Undichtigkeiten in relativ grosser Menge in die Kontaktmasse ein, welche erfahrungsgemäss dadurch unbrauchbar wird. Ein Eintreten von Kohlenwasserstoffen aus dem Raum der K<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Kühlflüssigkeit jedoch wird zunächst wegen des Fortfallens des Überdruckes gar nicht eintreten und würde ausserdem den Katalysator nicht schädigen. Aus letzterem Grunde bringt die Verwendung syntheseeigener Öle als Kühlflüssigkeit den weiteren Vorteil, dass man, falls wünschenswert, auf eine gasdichte Abtrennung des Syntheseraumes von Kühlöl überhaupt verzichten kann.

Unsere Versuche haben ergeben, dass die erfindungsgemäss ausgewählten synthetischen Kohlenwasserstoffe lange Zeit hindurch ununterbrochen als Ofenfüllung benutzbar sind.

Nach Betriebsdauern von einigen Monaten liessen sich beispielsweise ausser geringfügigen Erhöhungen der Siedelage keinerlei Veränderungen der Öle feststellen, welche zu Störungen Anlass gaben oder gar zum Auswechseln der Öle gezwungen hätten. Insbesondere traten keine Ausscheidungen von Harzen oder anderen festen Stoffen auf.

Von Zeit zu Zeit <sup>wird</sup> kann man die als Kühlflüssigkeit gebrauchten synthetischen Öle ganz oder teilweise durch frisch erzeugte Öle ersetzen. Es hat sich gezeigt, dass man die als Kühlöl benutzten Kohlenwasserstoffe ohne weiteres zusammen mit den normalen Syntheseprodukten weiterverarbeiten kann, wenn man sie nicht übermässig lange in den Kontaktapparaten belässt. Man kann also die gebrauchten Kühlöle ohne Verlust in den Produktionsgang zurückführen. Man kann die betreffenden Öle aber auch laufend auf ihrem Wege zur Weiterverarbeitung durch die Synthesefen führen und auf diese Weise an allen Stellen des Betriebes Schwankungen in der Beschaffenheit der Öle vermeiden.

Zweckmässig lässt man das Kühlöl zwischen dem Kontaktapparat und einem Dampfkessel unlaufen, in welchen es seine fühlbare Wärme an Wasser abgibt. Auf diese Weise ist auch bei Verwendung synthetischer Öle als Kühlflüssigkeit die Ausnutzung der Reaktionswärme in Form von gespanntem Dampf möglich.

Beispiel 1:

Aus der Primärproduktion einer Kohlenwasserstoff-Synthese aus CO und H<sub>2</sub> wird durch Kondensation, fraktionierte Destillation usw. in der üblichen Weise ein Dieselöl mit den Siedegrenzen 200° bis 320° erzeugt. 10 % dieses Dieselöles werden laufend dem Röhrensystem der bei 230° betriebenen Kontaktapparate zugeführt, während gleichzeitig eine gleiche Menge des Kühlöles dem Röhrensystem wieder entnommen und in die Hauptmenge der Primärprodukte zurückgegeben wird.

Ein Synthesofen hat eine Füllung von 5,5 cbm = 4,1 t Dieselöl und erzeugt täglich rund 2 t flüssige Produkte mit 30 % Dieselöl. Werden hiervon 10 % = 60 kg täglich als Kühlöl durch den Ofen geführt, so wird der Ofeninhalt alle 70 Tage einmal erneuert.

Beispiel 2:

Aus den Primärprodukten einer CO-Hydrierung wird eine Fraktion 230 - 260° herausgeschnitten und durch Behandeln mit H<sub>2</sub> in Gegenwart von feinverteiltem Kobalt oder Nickel hydriert, bis der Olefingehalt weniger als 0,5 Vol.-% beträgt. Dieses hydrierte Öl wird dann als Kühlflüssigkeit in den Kontaktofen eingefüllt, deren Reaktionstemperatur 270° - 280° beträgt.

Beispiel 3:

Die über 140° siedenden Produkte einer Mitteldrucksynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden in einem üblichen Röhrenerhitzer bei rund 500° und bei einem Druck von 5 - 10 Atm einer Wärmebehandlung unterzogen. Aus dem Reaktionsprodukt wurde die Fraktion von 200° bis 230° herausgeschnitten und dann als Wärmeübertragungsflüssigkeit in einem Synthesofen eingefüllt. Bei einer Reaktionstemperatur von 245° betrug der Dampfdruck der Kühlflüssigkeit 1 - 2 atü. Auch im Dauerbetrieb zeigte diese Kühlflüssigkeit während mehrerer Monate keine Gasbildung, Zersetzung, Ausscheidung oder sonst irgendeine nachteilige Veränderung.

Patentansprüche:

- 1.) Verfahren zur Wärmeabfuhr bei der Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, wobei die Reaktionswärme von einem durch metallische Wände vom Reaktionsraum getrennten flüssigen Medium aufgenommen wird dadurch gekennzeichnet, dass als Kühlflüssigkeit Teile der bei der Synthese selbst entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe verwendet werden.
- 2.) Kühlflüssigkeit nach Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Kohlenwasserstoffe vor der Einföhlung in den Kontaktapparat einer Wärmebehandlung bzw. einer Druckwärmebehandlung unterzogen werden.
- 3.) Kühlflüssigkeit nach Anspruch 1) und 2), dadurch gekennzeichnet, dass die synthetischen Kohlenwasserstoffe vorher hydriert werden.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1) bis 3) dadurch gekennzeichnet, dass die als Kühlflüssigkeit verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffe ganz oder teilweise laufend oder periodisch durch frisch erzeugte synthetische Öle erneuert, bzw. ausgewechselt und dann wieder in den Produktionsgang zurückgeführt werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1) dadurch gekennzeichnet, dass die als Kühlflüssigkeit verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffe ihre aus dem Reaktionsraum ausgenommene Wärme an einen Wasserdampfkessel abgeben, wobei sie zwischen Reaktionsraum und Dampfkessel umlaufen.

Ddr.: Ma,  
Eg,  
A,  
v. Asb.

