

Pat.-Abt. Ham/Am
R 589

Geheim

Pat. - Abt. Ham/Am
R 589
Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung

Es wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass bei der durch katalytische Kohlenoxydhydrierung erfolgenden Kohlenwasserstoff-Herstellung die Ausbeute und Art der gewonnenen Syntheseprodukte weitgehend von der Bauart des Synthesofens abhängig ist, auch wenn unter sonst gleichen Bedingungen und mit gleicher Kontakt-Schichtdicke gearbeitet wird.

Bisher nahm man an, dass es bei der Kohlenoxydhydrierung nur auf eine möglichst schnelle Abführung der entstehenden Reaktionswärme ankommt, dass jedoch die Kontaktanordnung selbst von untergeordneter Bedeutung bleibt, sofern durch ausreichende Verminderung der Kontakt-Schichtdicke die Gefahr von schädlichen Kontakt-Überhitzungen vermieden wird. Man hat daher Synthesofen entwickelt, in denen der Kontakt zwischen Kühltaschen in dünnen Schichten angeordnet war. Auch nach Art eines Kondensators angeordnete Rohrbündel hat man verwendet, wobei der Kontakt in ziemlich weite Rohre eingefüllt war, während das Kühlmedium um die Rohre herumgeführt wurde. Diese Anordnung hat man jedoch zugunsten von Doppelrohr-Synthesofen verlassen, welche mit konzentrisch angeordneten Rohren ausgestattet waren. Der Kontakt befindet sich in den zwischen diesen Rohren liegenden Ringräumen, während das Kühlmedium sowohl durch die Innenrohre, als auch um die Aussenrohre strömt. Bei dieser Anordnung kann man durch entsprechend gewählte Rohrdurchmesser sehr dünne Ringschichten erzielen.

Bei der vorher benutzten "Kondensator"-Anordnung glaubte man bisher, dass die Wärmeabfuhr nicht genügend wirksam sein würde und die innerhalb der Rohre eingefüllten Kontaktsäulen leicht eine Mittelzone ausbilden, welche keine genügende Kühlung erfährt, weil sie infolge der im Rohrinnen, besonders lebhaften Gasströmung überlastet und in unzulässiger Weise erhitzt wird. Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile überraschenderweise nicht auftreten, dass sich vielmehr auch mit einfachen "Röhren"-Kontaktöfen überraschend gute Synthesergebnisse erzielen lassen, wenn man Rohrdurchmesser, Rohrlänge und Kontaktkorngrösse sorgfältig aufeinander-

der abstimmt. Auf diese Weise kann man den Gaswiderstand, die Gasströmungsverhältnisse, die Umspülung des Kontaktkorns und die Wärmeableitung ganz unerwartet derart beeinflussen, dass die Reaktionsbedingungen ein Optimum erreichen. Dasselbe tritt ein, wenn man erfindungsgemäss den Rohrrinnendurchmesser auf etwa 10 - 14 mm und die Rohrlänge auf 2,0 - 3,5 m abstellt, während gleichzeitig ein Kontakt Verwendung findet, der eine Korngrösse von etwa 0,8 - 1,5 mm aufweist. Im allgemeinen ist ein derart kleines Kontaktkorn nicht erwünscht, da es zu ziemlich erheblicher Staubbildung und zu Störungen des Gasdurchganges neigt. Bei der erfindungsgemässen Abmessung des Syntheseofens hat sich jedoch gerade dieses Kontaktkorn bewährt, das sich fabrikatorisch weit einfacher herstellen lässt als die heute übliche Kontakt-Korngrösse von 2 - 3 mm.

Die Art und Zusammensetzung der Kontakte wird den bei der Kohlenoxydhydrierung bereits zum Allgemeingut der Technik gehörigen Erfahrungen angepasst. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Kobalt- und Kobaltnischkontakten, es können beispielsweise aber auch Eisen- oder Nickelkontakte benutzt werden.

Die überraschenden Synthesevorteile, die bei Benutzung eines erfindungsgemäss dimensionierten Kontaktofens auftreten, sind aus den nachfolgenden Zahlenangaben ersichtlich. Zur Durchführung des Leistungsvergleiches fand einerseits ein Doppelrohrföfen Verwendung, der Aussenrohre mit einem Innendurchmesser von 44 mm und Innenrohre mit einem Aussendurchmesser von 24 mm aufwies, - und andererseits ein gewöhnlicher Röhrenofen, der mit Rohren versehen war, deren Innendurchmesser sich auf 10 mm belief. Im ersten Fall (Doppelrohrföfen) war der Kontakt bei einer Korngrösse von etwa 2 - 3 mm in die zwischen Aussen- und Innenrohren vorhandenen ringförmigen Zwischenräume eingefüllt, während das Kühlmedium sowohl durch die Innenrohre, als auch um die äusseren Rohre strömte, sodass beiderseits eine Kontakt-Schichtdicke von 5 mm zu kühlen war. Im zweiten Fall (Röhrenofen) fanden senkrechte Rohre mit etwa 10 mm Lichtweite Verwendung, in welche der Kontakt mit einer Korngrösse von

etwa 0,8 - 1,5 mm eingefüllt war, während das Kühlmittel um die Rohre herumfloss. Die Rohrlänge und damit die Höhe der Kontaktsäule belief sich auf etwa 2,0 - 3,5 m.

Mit diesen beiden Öfen wurden die aus den nachfolgenden Zahlenangaben ersichtlichen Syntheseergebnisse erzielt.

I. Doppelrohröfen

Innerer Aussenrohr-Durchmesser	44 mm
Ausserer Innenrohr-Durchmesser	24 mm
Rohrlänge	2 500 mm
Kontakt-Schichtdicke	10 mm
Kobalt-Mischkontakt, Korngrösse	2 - 3 mm
Kontaktvolumen :	100 Liter

Ofenbelastung: 1,07 Ncbm Synthesegas/10 Ltr. Kontakt/Std.

Gasdruck : 5 atü

Durchschnitts-

Temperatur: 187,5°C

Gas- Zusammensetzung	Synthesegas Vol.%	Restgas Vol.%
CO ₂	13,9	34,3
C _m H _n	-	0,4
O ₂	0,1	0,1
CO	28,3	20,4
H ₂	53,5	28,9
CH ₄	0,4	7,3
N ₂	3,8	8,6

Kontraktion : 58,8 %

CO-Umsatz: 70,3 %

H₂-Umsatz: 77,7 %

CO+H₂-Umsatz 75,2 %

CH₄ bez. auf CO-Umsatz 15,6 %

CO+H₂-Verflüssigungsgrad 53,7 %

Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen:

95,6 g/Ncbm Synthesegas = 117,0 g/Ncbm CO+H₂

II. Röhrenofen

Innerer Rohrdurchmesser 10 mm
 Rohrlänge 2 500 mm
 Kontakt-Schichtdicke 10 mm
 Kobalt-Mischkontakt, Korngrösse 0,8 - 1,5 mm
 Kontaktvolumen 30 Liter
 Ofenbelastung: 1,035 Ncbm Synthesegas/10 Itr.Kontakt/Std.
 Gasdruck : ... 5 atü
 Durchschnitts-
 Temperatur: .. 180,5°0

Gas- Zusammensetzung	Synthesegas Vol.%	Restgas Vol.%
CO ₂	13,6	37,2
C _m H _n	-	0,2
O ₂	0,1	0,1
CO	28,5	19,7
H ₂	53,7	27,8
CH ₄	0,4	5,9
N ₂	3,7	9,1

Kontraktion : 62,5 %
 CO-Umsatz : 74,1 %
 H₂-Umsatz : 80,6 %
 CO+H₂-Umsatz : 78,4 %
 CH₄ bez. auf CO-Umsatz : 9,8 %
 CO+H₂-Verflüssigungsgrad: 58,7 %

Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen:
 111,5 g/Ncbm Synthesegas = 135,5 g Ncbm CO+H₂

Die Gegenüberstellung dieser Ergebnisse lässt erkennen, dass man unter sonst gleichen Bedingungen mit dem erfindungsgemässen Röhrenofen eine um 10,9 % bessere Ausbeute an flüssigen Syntheseprodukten erhält, wenn man die Werte auf gleichen CO+H₂-Umsatz berechnet. Ausserdem ist zu beachten, dass das Restgas des Doppelrohrofens 7,3 Vol.%, das Restgas des Röhrenofens aber nur 5,9 % Methan enthält. Die unerwünschte Methanbildung hat sich also um etwa 20 % vermindert.

Der erfindungsgemässe Röhrenofen zeigt also eine wesentliche, nicht voraussehbare Erhöhung und Verbesserung der Syntheseausbeute, welche umso bemerkenswerter ist, wenn man beachtet, dass bei der grossen Leistungsfähigkeit moderner Kohlenoxyd-Hydrierkontakte schon geringfügige Erhöhungen des Verflüssigungsgrades mit grossen Schwierigkeiten verbunden sind. Besonders vorteilhaft ist der neue Ofen für die Verarbeitung wassergasähnlicher Synthesegase.

Patentanspruch

Verfahren zur Durchführung der Kohlenoxydhydrierung zwecks Herstellung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aus wassergasähnlichen Synthesegasen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass ein Röhren-Kontaktoven Verwendung findet, dessen allseits von Wasser oder ähnlichen Kühlflüssigkeiten umspülte Rohre einen Innendurchmesser von etwa 10 - 14 mm und eine Rohrlänge von etwa 2,0 - 3,5 m aufweisen, und mit einem Kohlenoxyd-Hydrierkontakt, insbesondere einem Kobaltkatalysator, von etwa 0,8 - 1,5 mm Korngrösse gefüllt sind.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT