

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(R.G.B.L. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
11. OKTOBER 1944



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 747731

KLASSE 12_q GRUPPE 103

M 147722 IVd/120

1027

Dr.-Ing. Wilhelm Herbert und Dr. Hans-Werner Groß
in Frankfurt, Main,

sind als Erfinder genannt worden

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt

(VO. vom 15. I. 44 — R.G.B.L. II S. 5)

Verfahren zur Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Deutschen Reich vom 1. Mai 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. März 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Die Gase, die aus den Kontaktöfen der Kohlenoxydhydrierung abziehen, enthalten neben mehr oder weniger großen Mengen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen Benzin, höhersiedende Öle und Paraffin, ferner Wasserdampf, Kohlendioxyd und gasförmige Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan oder Äthylen, sowie einen Rest von nicht umgesetztem Ausgangsgas (Kohlenoxyd, Wasserstoff und Stickstoff). Ihr Gehalt an Benzin, höhersiedenden Ölen und Paraffin kann je nach den Arbeitsbedingungen verschieden sein. Die Synthese kann so betrieben werden, daß große Paraffinmengen entstehen, die teils als Hartparaffin schon aus dem Kontaktofen abfließen, teils aus den Gasen abgeschieden werden. Der Paraffinanteil kann auch so gering sein, daß das Paraf-

fin sich zusammen mit dem höhersiedenden Öl abscheidet und darin bei gewöhnlicher Temperatur gelöst bleibt.

Die Gase verlassen den Kontaktofen mit Temperaturen von etwa 180 bis 320°. Die Abscheidung der wertvollen Bestandteile aus den Gasen erfolgt nach Trennung von den flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Erzeugnissen durch direkte oder indirekte Kühlung bis auf gewöhnliche Temperatur, die auch stufenweise ausgeführt werden kann. Anschließend werden Benzin und gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe in Adsorptions- oder Waschanlagen gewonnen.

Für die Kühlung sind umfangreiche Einrichtungen erforderlich. Zweck der Erfindung ist, die Kondensation zu verbessern und die hierfür benutzten Einrichtungen betriebs-

2
 sicherer und wirtschaftlicher zu gestalten. Zu diesem Zweck erfolgt erfindungsgemäß die Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydrierung in der Weise, daß die Gase nach Abscheidung der hochsiedenden, flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Produkte mit wässrigen, gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Laugen unter Sättigung mit Wasserdampf gewaschen und dann, wie üblich, kondensiert werden. Dadurch, daß erfindungsgemäß die Gase vor der eigentlichen Kondensation auf den Taupunkt bzw. nahe bis zum Taupunkt und auf einen hohen Wasserdampfgehalt gebracht werden, wird der Wärmeaustausch in der Kondensation wesentlich verbessert. Die Kühler werden entsprechend leistungsfähiger und ihr Betrieb wirtschaftlicher. Ferner werden durch die Behandlung der heißen Gase mit neutralisierenden Flüssigkeiten, z. B. Natronlauge, Kalilauge, Sodalösung, sofort beim Beginn der Abkühlung der Gase die sauren Bestandteile ganz oder zum größten Teil gebunden, so daß sie ihre korrodierenden und sonstigen schädigenden Wirkungen nicht mehr ausüben können. Besondere Vorteile hat deshalb das neue Verfahren, wenn die Synthese unter Druck, z. B. von 5 bis 20 at, ausgeführt wird, weil in diesem Falle die Synthesegase gewisse Mengen saurer Bestandteile, z. B. niedere Fettsäuren, enthalten, die sonst die Apparatur angreifen würden, sobald Kondensationen eintreten. Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß durch die Wasserdampfsättigung der aus den Kontaktofen ausströmenden Gase bis zu ihrem Taupunkt in der Kondensationsanlage genau abgegrenzte Kühltemperaturen eingehalten werden können, die von den unvermeidlichen Betriebsschwankungen nicht mehr beeinflußt werden. Es gelingt dann stets, z. B. in der ersten Kühlstufe mit Sicherheit alle höhersiedenden, bei Raumtemperatur festen Paraffinkohlenwasserstoffe abzuschneiden. Das ist für den Betrieb der weiteren Kühlstufen wichtig, weil darin sonst ein Rest dieser Stoffe leicht in fester Form anfallen könnte. Sie würden dann durch Festsetzen an den Kühlflächen mit indirekter Kühlung eine Abnahme des Wärmedurchganges verursachen. Bei direkter Kühlung erhielt man dadurch, daß gewisse Mengen fester Kohlenwasserstoffe in das flüssige Kühlwasser übergingen, Verluste oder bei Rückkühlung des Kühlwassers Paraffinansätze in den Rückkühlern. Ferner werden durch das Verfahren gemäß der Erfindung Alkohole und Fettsäuren während der Wasserdampfsättigung in die überschüssige, für diesen Zweck verwendete wässrige Lösung übergeführt. Dadurch erhält man einerseits ein reineres Paraffin, andererseits werden aus den

Gasen Stoffe entfernt, die in der nachfolgenden Kühlung als Emulsionsbildner wirken können.

An sich ist es bekannt, aus Gasen, die bei der trockenen Destillation oder Vergasung fester Brennstoffe entstehen, kondensierbare Bestandteile, wie Teere, Öle, Wasser u. dgl., stufenweise abzuscheiden, z. B. dadurch, daß man in jeder Stufe die Gase wäscht und als Wasch- und Kühlmittel das Kondensat aus einer nachfolgenden Stufe benutzt. Hierbei hat man auch schon Wasserdampf oder andere Dämpfe oder Flüssigkeiten, die solche Gase entwickeln, in die aus der Erzeugungsanlage abströmenden Gase eingeführt. Dies geschah aber lediglich, um das Volumen der die Teerbestandteile enthaltenden Gase zu vermehren und vorzeitige Abscheidung von festen oder flüssigen Stoffen aus den Gasen an den Wänden der Leitungen und durch die Abscheidung bedingte unerwünschte thermische Zersetzungen zu vermeiden. In diesen und in anderen Fällen wurde nur so viel Flüssigkeit zugesetzt, daß die Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit blieb, da man sonst die Entstehung von Nebeln befürchtete, die nur mit Schwierigkeiten aus den Gasen abgeschieden werden könnten. Es wurde also nach Gesichtspunkten gearbeitet, die bei der Aufarbeitung der Reaktionsgase aus der Kohlenoxydhydrierung keine Rolle spielen.

Da bei der erfindungsgemäßen Behandlung der heißen Gase eine Verdampfung erheblicher Wassermengen erfolgt, die naturgemäß auch eine wesentliche Herabkühlung der Gase bewirkt, kann diese Behandlung gleichzeitig dazu benutzt werden, um wässrige Lösungen zu konzentrieren. Beispielsweise können als Behandlungsflüssigkeit verdünnte Laugen verwendet werden, insbesondere solche, die bereits bei der nachfolgenden Kondensation benutzt worden sind, oder es wird, wenn der Kühlanlage eine Aktivkohleanlage zur Adsorption des Benzins nachgeschaltet ist, ein Teil des bei der Ausdampfung der Aktivkohle entstehenden Wassers, z. B. das zuerst gebildete Kondensat, verwendet, das die Hauptmenge der niedrigsiedenden Alkohole oder ähnlicher Stoffe enthält, die bei der Kohlenoxydhydrierung entstanden sind. Mit dem Wasser verdampfen gleichzeitig die im Wasser enthaltenen Alkohole, so daß eine starke Anreicherung dieser Stoffe im Gasstrom eintritt, der der Aktivkohleanlage zugeführt wird. Die Anreicherung kann leicht so weit getrieben werden, daß eine Gewinnung der Alkohole aus einem Teil des in der Aktivkohleanlage anfallenden wässrigen Kondensats wirtschaftlich möglich wird.

Für die erfindungsgemäße Behandlung der heißen Synthesegase können an sich bekannte

Wäscher oder Berieselungstürme verwendet werden. Die Türme können auch mit Füllkörpern, wie Koks, Raschigringen, Spirarrieslern, Quarz oder Tonrücken beschickt werden, auch Kalk oder Marmor, Dolomit, Magnesit oder ähnliche Carbonate können als Füllkörper dienen, die dann außerdem neutralisierend auf in den Gasen enthaltene saure Bestandteile einwirken können. Die heißen Gase werden zweckmäßig im Gegenstrom zu der Flüssigkeit durch die Türme geführt.

Enthalten die heißen Kontaktofenaustrittsgase erhebliche Mengen Paraffin, so wird dieses bei der Wasserdampfsättigung der Gase zum größten Teil zusammen mit verhältnismäßig geringen Ölmengen abgeschieden. Das Gemisch dieser Stoffe mit überschüssigen Mengen wässriger Berieselungsflüssigkeit wird aus dem Berieselungsturm in einen Abscheider geführt, in dem die Trennung der Kohlenwasserstoffe von der Berieselungsflüssigkeit stattfindet.

Geschieht die Gasbehandlung unter Druck, so nimmt die wässrige Behandlungsflüssigkeit mehr oder weniger große Gasmengen auf, die bei der Entspannung daraus gewonnen werden können. Durch die Paraffinabscheidung wird die nachfolgende Kondensation weiter vereinfacht, insbesondere wenn dabei direkt gekühlt oder indirekt unter gleichzeitiger Wasserberieselung gekühlt wird. Das Kühl- bzw. Berieselungswasser oder sonstige Berieselungsflüssigkeiten, z. B. verdünnte Sodaauslösung, können dann in der Kondensationseinrichtung im Kreislauf verwendet werden, wobei sie nach Austritt aus dem Kühler in einem Abscheider zunächst von kondensiertem Öl getrennt werden. Nach Rückkühlung, die bei der Synthese unter Normaldruck in beliebigen Kühlern, z. B. Rieselkühlern, bei der Drucksynthese dagegen zweckmäßig in indirekten Kühlern erfolgen kann, werden sie dem Kondensator wieder zugeführt, wobei ein dem Wasserdampfkondensat entsprechender Anteil aus dem Kreislauf ausgeschieden wird. Diese abgezweigte Menge kann dann ganz oder teilweise, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer Neutralisationsmittel, zur erfindungsgemäßen Wasserdampfsättigung der heißen Gase verwendet werden. Wird als Kühlmittel bzw. Berieselungsmittel für den Kondensator eine Sodaauslösung o. dgl. verwendet, so wird der abgezweigte Anteil, der der erfindungsgemäßen Wasserdampfsättigung zugeführt wird, während der Wasserdampfsättigung konzentriert, so daß er z. B. als konzentrierte natriumacetathaltige Lösung die Anlage verlassen und in bekannter Weise verwertet werden kann. Auch im Kondensator kann als Kühl- bzw. Berieselungsmittel das wässrige Kondensat einer nachgeschalteten

Aktivkohleanlage oder ein Teil dieses Kondensats verwendet werden. Die Anreicherungswirkung ist dann ähnlich wie im vorstehenden beschrieben. Die Kondensation kann auch in an sich bekannter Weise zweier- oder mehrstufig ausgeführt werden.

In der Zeichnung ist schematisch und beispielsweise eine für das Verfahren gemäß der Erfindung geeignete Vorrichtung dargestellt. 1 ist der Kontaktofen, den die Gase nach der Reaktion durch die Leitung 2 verlassen. Sie gelangen in den Rieselturm 3, den sie von unten nach oben durchströmen, um durch die Leitung 4 unten in den Einspritzkühler 5 einzutreten. Der Turm 3 ist mit Füllkörpern 6 ausgestattet und mit der Berieselungsvorrichtung 7 versehen, der die Behandlungslauge durch die Leitung 8 zugeführt wird. Das Gemisch aus wässriger Lösung und Paraffin, das sich unten im Turm 3 sammelt, fließt durch die Leitung 9 in den Abscheider 10. In diesem trennen sich Paraffin und Lauge. Das erste wird durch die Leitung 11 in den Gatschbehälter 12 gebracht, während die Flüssigkeit durch die Leitung 13 abfließt. Im Turm 3 können noch Elemente für eine gleichzeitige indirekte Kühlung vorgesehen sein. Der Kühler 5 kann mit indirekter Kühlung arbeiten. Er kann auch mit einer Berieselungseinrichtung 14 versehen sein. Die nicht kondensierten Gase und Dämpfe strömen aus dem Kühler 5 in die Benzinabscheidungsanlage 15, während das Gemisch von Öl und Wasser bzw. Öl und wässriger Lösung in einen Abscheider 16 gelangt, in dem die Trennung des Gemisches stattfindet. Das Öl verläßt den Abscheider bei 17. Ein überschüssiger Teil des Wassers oder der Lösung kann durch die Leitung 18 abfließen.

Ferner wird Wasser oder Lösung aus dem Abscheider 16 mittels der Pumpe 19 durch einen Kühler 20 zur Berieselungseinrichtung 14 des Kühlers 5 zurückgeführt. Ein weiterer Teil des Wassers fließt aus dem Abscheider der Pumpe 21 zu, von der es dem Rieselturm 3 aufgegeben wird. Besonders zweckmäßig ist es, die Hauptmenge des aus dem Kühler 5 abfließenden Gemisches durch die Leitung 33 unmittelbar der Pumpe 19 zuzuführen, die das Gemisch dann durch den Kühler 20 wieder dem Kühler 5 aufgibt. Nur ein etwa den anfallenden Reaktionsprodukten entsprechender Überschuß gelangt in den Abscheider 16. Bei dieser Arbeitsweise kann man mit einer verhältnismäßig kleinen Abscheidereinrichtung auskommen. Durch die Leitung 22 kann der aus dem Abscheider 16 zum Berieselungsturm 3 fließenden Flüssigkeit noch frisches Neutralisationsmittel zugesetzt werden. Eine Abzweigung 32 von der Leitung 22 dient dazu, das für den Kühler

erforderliche Neutralisationsmittel in den Kühlmittelkreislauf des Kühlers zu führen.

Die Benzinabscheidung 15 arbeitet mit zwei oder mehreren wechselweise betriebenen Adsorbentien. Das benzinfreie Restgas verläßt die Anlage durch die Leitung 23. Es kann in bekannter Weise in den Kontaktofen zurückgeführt werden. Ein Gasüberschuß kann z. B. für die Gewinnung gasförmiger, leicht kondensierbarer Kohlenwasserstoffe oder in eine weitere Synthesestufe aus der Leitung 23 abgezweigt werden. Auch kann die Zurückführung der Restgase zum Kontaktofen unmittelbar nach dem Kondensator 15 durch die Leitung 24 geschehen.

Das beim Ausdämpfen der Adsorber anfallende Benzin-Wasserdampf-Gemisch wird im Kühler 25 verflüssigt und kann über das Dreiwegeventil 26 entweder dem Abscheider 27 oder dem Abscheider 28 zugeführt werden. Das zu Beginn des Ausdämpfens anfallende Kondensat wird z. B. dem Abscheider 27 zugeleitet. Das hier anfallende Wasser hat einen erheblichen Alkoholgehalt und kann der Alkoholgewinnung durch die Leitung 31 zugeführt werden. Das im späteren Verlauf der Aus-

dämpfung anfallende Kondensat wird im Abscheider 28 getrennt. Das hierbei anfallende schwächer alkoholhaltige Wasser wird mit Hilfe der Pumpe 29 auf den Waschturm 3 und bzw. oder Kondensator 5 gedrückt. Das Benzin aus den Abscheidern 27 und 28 fließt durch die Leitung 30 ab.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Aufarbeitung der Reaktionsgase der Kohlenoxydhydrierung, besonders bei Durchführung der Synthese mit Gaskreislauf, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Abscheidung der hochsiedenden, flüssig aus dem Kontaktofen ablaufenden Produkte mit wässrigen, gegebenenfalls Alkohol enthaltenden Laugen unter Sättigung mit Wasserdampf gewaschen und dann, wie üblich, kondensiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Laugen verwendet werden, denen die bei der weiteren Aufarbeitung der Reaktionsgase anfallenden wässrigen alkoholischen Lösungen zugesetzt wurden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen



