

320000898

*Hv. A = Harold ?  
" Bunde } Kopie 21/11  
" " " " 19/12*

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen : O.Z.13 717

Ludwigshafen a. Rh., den 13. Oktober 1942

J/Zi.

Durchführung chemischer Umsetzungen.

Zur Durchführung chemischer Umsetzungen, bei denen durch Wärmeab- oder -zufuhr bestimmte Temperaturen eingehalten werden müssen, hat man schon sehr verschiedene Vorrichtungen angewandt. So hat man die Umsetzung in engen Rohren stattfinden lassen, die von aussen gekühlt oder geheizt werden, oder auch in engen Zwischenräumen zwischen den Wänden ausgedehnter, von einem Kühlmittel oder einem Heizmittel durchflossener Taschen.

Werden die genannten Umsetzungen in Gegenwart eines festen, in den Umsetzungsraum gefüllten Katalysators ausgeführt, so ergibt sich bei dessen Anordnung in engen Rohren oder in den Zwischenräumen zwischen ausgedehnten, gekühlten oder geheizten Wänden der Nachteil, dass der unwirksam gewordene Katalysator (infolge Bildung zusammengebackener Massen) nur schlecht und unter grossem Zeitaufwand zu entfernen ist, wobei ausserdem die Anlage leicht beschädigt werden kann.

Es wurde nun gefunden, dass man diesen Nachteil weitgehend beseitigen kann, wenn man den Katalysator in den Zwischenräumen von zu einem Bündel vereinigten und von einem Kühl- oder einem Heizmittel durchflossenen, horizontalen oder schwach geneigten Rohren anordnet, ohne dass weitere wärmeübertragende Flächen, insbesondere solche in Form von senkrecht zu den Kühl- oder den Heizrohren angeordneten Platten, vorhanden sind.

Mit diesem Ofen kann überraschenderweise trotz seiner einfachen Bauart in dem gleichen Maße Wärme abgeführt oder zugeführt werden wie mit dem unter dem Namen "Plattenofen" bekannten, für die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch im technischen Maßstab benutzten Ofen. Bei diesem ist es ebenso wie bei den eingangs angeführten Vorrichtungen sehr schwierig, den Katalysator nach Absinken seiner Wirksamkeit zu entfernen. Es gelingt dabei nicht, den Katalysator durch Extraktion oder Behandlung mit Wasserstoff bei Synthesetemperatur zur Entfernung der an ihm festhaftenden Umsetzungsprodukte so weit aufzulockern, dass er leicht entfernt werden kann. Die Entfernung ist vielmehr sehr mühsam und zeitraubend, da die Platten in ganz engen Abständen von etwa 7 bis 10 mm angeordnet sind, und führt auch oft zu Beschädigungen des Ofens. Dies ist besonders der Fall, wenn die Temperatur des Ofens durch fehlerhafte Bedienung oder durch eine Störung während der Umsetzung zu hoch gestiegen ist. Bei Verwendung mancher Eisenkatalysatoren ist nach längerer Betriebszeit auch ein stärkeres Zusammenbacken möglich, wenn keine Überhitzung stattgefunden hat. Demgegenüber lässt sich bei der Vorrichtung gemäss der Erfindung der Katalysator sehr leicht entfernen.

Die Rohre des Bündels werden zweckmässig in Reihen mit gleichmässiger Entfernung voneinander angeordnet, wobei der Abstand je zweier Rohrreihen vorteilhaft mindestens 4 mm beträgt.

Die Weite der Kühlrohre kann sehr verschieden sein und wird ausser von strömungstechnischen Gesichtspunkten vor allem durch die Menge der ab- oder zuzuführenden Wärme und die zulässige Überhitzung oder Unterkühlung des Raumes bestimmt. Im allgemeinen kommen Kühlrohre von 10 bis 100 mm äusserer Weite, vorteilhaft solche von 20 bis 50 mm, in Betracht.

Der Abstand der Kühlrohre zueinander wird von ähnlichen Überlegungen bestimmt. Im allgemeinen liegt er zwischen 5 und 30 mm, es können aber auch grössere Abstände von z.B. 50 mm, 100 mm und mehr in Betracht kommen.

Bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen und insbesondere zu flüssigen und festen sauerstoffhaltigen Verbindungen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den Abstand der Kühlrohre innerhalb eines Bereiches zu halten, der vom Rohrdurchmesser, der in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge und von der Wärmeleitfähigkeit des Katalysators abhängt und nach der Formel

$$2 d_1^2 \cdot \ln \frac{d_1}{d_0} - d_1^2 + d_0^2 = \frac{x \cdot \lambda \cdot \Delta t}{q}$$

bestimmt wird, worin  $d_0$  den innerhalb 5 und 100 mm liegenden Aussendurchmesser des Kühlrohres in m,  $d_1$  den Abstand zwischen den Achsen zweier benachbarter Rohre in m, somit  $d_1 - d_0$  den Rohrabstand in m,  $\Delta t$  die für die Umsetzung maximal zulässige Temperaturerhöhung in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda$  die mittlere Wärmeleitfähigkeit des Katalysators mit den umgebenden Umsetzungsstoffen (in Kcal/m/Std/ $^{\circ}\text{C}$ ),  $q$  die durchschnittlich im Ofen erzeugte Wärme (in Kcal/cbm Katalysator/Std) und  $x$  eine Zahl bedeutet, die zwischen 10 und 20 liegen kann und vorteilhaft etwa 16 beträgt.

Eine geeignete Ausführungsform der nach der Erfindung verwendeten Vorrichtung ist in der beiliegenden Zeichnung dargestellt. Der Katalysator 23 ist um die Rohre 22 angebracht, die zwischen den Platten 33 und 34 angeordnet sind und von den Zwischenplatten 21 gestützt werden. Die Heiz- oder Kühlflüssigkeit gelangt in die Rohre 22 durch Rohr 31, das sich von der Zuführung aus dem Stutzen 26 bis zu der Kapsel 32 am entgegengesetzten Ende des Katalysatorraumes erstreckt. Die umzusetzenden Ausgangsstoffe werden durch Rohr 24 in den Katalysatorraum gebracht, während die Umsetzungserzeugnisse durch Rohr 25 aus dem von der Umhüllung 30 umgebenen Ofen abgezogen werden.

Die Vorrichtung kann für die Durchführung sehr verschiedener Umsetzungen angewandt werden. Sehr geeignet ist sie für die Synthese von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, und mit besonderem Vorteil kann man sie für die Umsetzung dieser Gase zu Produkten verwenden, die neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erhebliche Anteile flüssiger und fester sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen enthalten.

Andere Umsetzungen, für die sie in Betracht kommt, sind z.B. die Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäure, die Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol oder andere Alkohole unter Bildung der entsprechenden Säuren, die Hydrierung von sauerstoffhaltigen oder von wasserstoffarmen organischen Verbindungen zu wasserstoffreicheren. Auch Umsetzungen, die in Abwesenheit von im Umsetzungsraum angeordneten festen Katalysatoren stattfinden, können in der beschriebenen Vorrichtung durchgeführt werden, wie z.B. Kondensationsreaktionen von der Art der Aldolisierung von Aldehyden, z.B. Acetaldehyd, in Gegenwart von Spuren von gelöstem Alkali, oder auch die Umwandlung von Cyclohexanonoxim in Caprolactam in Gegenwart geringer Mengen Schwefelsäure, oder auch Neutralisationen, wie diejenige von konzentriertem Ammoniak mit einem flüchtigen Gas, z.B. Chlorwasserstoff oder Schwefeldioxyd.

Findet die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators statt, so ist bei gleicher oder annähernd gleicher katalytischer Wirksamkeit ein Katalysator mit besserer Wärmeleitfähigkeit einem schlechter wärmeleitenden vorzuziehen.

~~Mit der beschriebenen Vorrichtung kann man bei beliebigen~~  
Drucken arbeiten. Es kommen gewöhnlicher Druck und geringe Überdrücke von z.B. 1,5 at ebenso wie mittlere Drucke von 10, 15 oder 50 at, und noch höhere Drucke, wie 100, 250 oder auch 1000 at in Betracht.

Die Kühl- oder Heizrohre sind an sich nicht auf eine bestimmte Länge beschränkt. Man wählt sie so lang, wie es für die Durchführung der Umsetzung zweckmässig ist. Im allgemeinen kommen Rohre bis zu etwa 5 m Länge in Betracht, aber auch längere Rohre (von z.B. 10 m oder 12 m Länge) können geeignet sein. Die Rohre werden in ihrer Lage zueinander zweckmässig durch Distanzstücke, Versteifungsbleche und dergl. gehalten. Auch kann das ganze Rohr-

bündel als solches durch in grösserem Abstand von z.B. 30 bis 100 cm angebrachte Platten versteift werden. Diese zu rein statischen Zwecken angebrachten Platten haben jedoch keine für die Temperatureinhaltung in Betracht kommende wärmeübertragende Wirkung, da sie hierfür in ihrer Zahl viel zu gering sind, und ausserdem auch nicht die Rohre um den ganzen Umfang gleichmässig berühren müssen, wie dies bei wärmeübertragenden Platten der Fall ist.

Der Durchmesser des Ofens wird vor allem von baulichen Gesichtspunkten bestimmt. Im allgemeinen wählt man Durchmesser von 1 bis 3 m, z.B. 2 m, aber auch grössere oder kleinere Durchmesser kommen in Betracht.

Der Katalysatorraum kann durch den Ofenmantel selbst oder auch durch ein besonderes, das Rohrbündel umhüllende Blech begrenzt sein. Die letzte Ausführungsform ist besonders vorteilhaft, wenn man bei erhöhtem Druck arbeitet, ferner auch dann, wenn der Katalysator luftempfindlich ist und infolgedessen in der Schutzatmosphäre eines Inertgases eingefüllt werden muss, wobei man dann die Anordnung zweckmässig so trifft, dass der Katalysator unter Abdeckung gegen Luftzutritt von oben eingefüllt werden kann, während das Inertgas, wie Kohlendioxyd oder auch Stickstoff, von unten her zugeführt werden kann. Katalysatorbehälter und Ofenmantel werden zwecks leichter Entleerung des Katalysators vorteilhaft gegenseitig verschiebbar angeordnet. Zu diesem Zweck kann man z.B. den Ofenmantel mittels eines Flansches an der den Ofen tragenden Konstruktion befestigen, sodass er nach Lösen dieser Befestigung mittels eines Krans oder auf Rollen fahrbar abgezogen werden kann.

Die Gestalt des Katalysatorraumes innerhalb des Ofenmantels kann beliebig, z.B. von viereckigem, vieleckigem, rundem oder nur teilweise rundem und oben und unten abgeflachtem Querschnitt, sein.

Als Kühlflüssigkeit kommt insbesondere Wasser in Betracht, das je nach der Wahl des Druckes bei verschiedenen Temperaturen im verdampfenden Zustand gehalten werden kann. Man kann aber auch andere Flüssigkeiten, z.B. Benzin, Mittelöl, Alkohole, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin oder geeignete Gemische dieser Flüssigkeiten oder auch andere Stoffe, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe, verwenden. Diese Flüssigkeiten brauchen nicht im verdampfenden Zustand benutzt zu werden, sie können auch bei einer niedrigeren Temperatur zum Kühlen dienen. Das Gleiche gilt von Flüssigkeiten, wie Diphenyl allein oder im Gemisch mit Diphenyloxyd, Glycerin, Glykol usw. Auch Salzschnmelzen oder unter den Umsetzungsbedingungen flüssige Metalle, wie Blei oder seine Legierungen, kommen in Betracht. Diese Flüssigkeiten kann man bei endothermen Umsetzungen auch als Heizmittel verwenden.

Den Umlauf des Kühl- oder Heizmittels besorgt man zweckmässig mittels einer Pumpe. Falls er durch die Eigenzirkulation des Kühl- oder Heizmittels besorgt werden soll, gibt man dem Ofen eine leichte Neigung von z.B.  $12^{\circ}$ . Diese Maßnahme ist vor allem für die Kühlung mit verdampfendem Wasser geeignet. Die Bewegung der dabei entstehenden und bei der genannten Neigung in den Kühlrohren aufsteigenden Dampfblasen genügt im allgemeinen, eine genügende Zirkulation zu erzielen. Man kann die Rohre aber auch stärker neigen, z.B. auf einen Winkel von  $15^{\circ}$  oder  $20^{\circ}$ .

#### Patentansprüche.

1) Vorrichtung für die Durchführung chemischer Umsetzungen, die besondere Maßnahmen für die Abführung oder Zuführung von Wärme erfordern, insbesondere solchen, bei denen die Temperatur innerhalb enger Grenzen gehalten werden muss, gekennzeichnet durch die Anordnung von Bündeln von mit Kühlflüssigkeit oder Heizflüssigkeit gefüllten, horizontal oder schwach geneigt liegenden Rohren für die

Abführung oder Zuführung der Umsetzungswärme aus dem oder in den zwischen den Rohren befindlichen Umsetzungsraum, der gegebenenfalls mit einem Katalysator gefüllt ist, aber ausser von den Rohrwänden von keinen weiteren wärmeübertragenden Flächen durchzogen ist.

2) Vorrichtung nach Anspruch 1 für die katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Mengen flüssiger oder fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch einen Abstand der Kühlrohre, der sich nach der Formel

$$2 d_1^2 \cdot \ln \frac{d_1}{d_0} - d_1^2 + d_0^2 = \frac{x \cdot \lambda \cdot \Delta t}{q}$$

bestimmt, worin  $d_0$  den innerhalb 5 und 100 mm liegenden Aussen-  
der Achsen  
durchmesser der Rohre in m,  $d_1$  den Abstand/zweier benachbarter Roh-  
re in m,  $\Delta t$  die für die Umsetzung zulässige maximale Temperatur-  
erhöhung in  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\lambda$  die mittlere Wärmeleitzahl des Katalysators mit  
den umgebenden Umsetzungsstoffen (in Kcal/m/Std/ $^{\circ}\text{C}$ ),  $q$  die durch-  
schnittlich im Ofen erzeugte Wärme (in Kcal/cbm Katalysator/Std)  
und  $x$  eine Zahl bedeutet, die zwischen 10 und 20 liegen kann und  
vorteilhaft etwa 16 beträgt.

3) Vorrichtung nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass die wärmeaustauschenden Rohre in Reihen mit  
gleichmässiger Entfernung voneinander angeordnet sind, wobei  
der Abstand je zweier Rohrreihen mindestens 4 mm beträgt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber

