



Verantwortung unter Verantwortung des  
Empfängers unter gesichertem Verschluss.

*Priv. Dr. Harold Z. ...  
" Brande } ...  
" " } ...*

# INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

SYNOL

Unser Zeichen : O.Z.13 716

Ludwigshafen a.Rh., 13. Oktober 1942 J/zi.

## Durchführung chemischer Umsetzungen.

Es ist bekannt, exotherme Umsetzungen, wie-z.B. die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Mengen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, in Öfen durchzuführen, in denen der Umsetzungsraum derart mit Einbauten unterteilt ist, dass die Umsetzung nur innerhalb enger, von Kühlflächen umgebener Zwischenräume stattfinden kann. Hierdurch verhindert man ein sonst leicht auftretendes, unerwünschtes Ansteigen der Temperatur. Die für diesen Zweck schon vorgeschlagenen Einbauten sind verschiedener Natur. So hat man die Kühlmittel schon durch schmale, in enger Reihe angeordnete Taschen geführt, wobei die sich umsetzenden Stoffe an diesen Taschen vorbeigeleitet werden, und ferner auch schon an Bündeln enger Röhre entlang, in denen die Umsetzung stattfindet. Entsprechende Anordnungen kommen für die Durchführung endothermer Umsetzungen in Betracht, wobei dann anstelle eines Kühlmittels ein Heizmittel verwendet wird.

Bei diesen Anordnungen sorgt man zweckmässig dafür, dass das Kühlmittel oder das Heizmittel im ganzen Ofen etwa die gleiche Temperatur hat, weil dies für eine gleichmässige Temperatur innerhalb des Umsetzungsraumes oder der Umsetzungsräume Voraussetzung ist. Am besten verwendet man hierzu eine verdampfende Flüssigkeit.

Handelt es sich um eine Umsetzung, die in Gegenwart von festen, in den Umsetzungsraum eingefüllten Katalysatoren stattfindet, so ist es für die technische Durchführung der Umsetzung sehr wichtig, dass der Katalysator in einfacher Weise in den Umsetzungsraum, gegebenenfalls unter Luftabschluss, eingebracht und nach dem Unwirksamwerden wieder daraus entfernt werden kann. Bei den erwähnten Anordnungen ergeben sich hierfür jedoch Schwierigkeiten, da der Katalysator sich leicht an manchen Stellen des Umsetzungsraumes festsetzt und hierdurch sowohl beim Einfüllen der Zutritt weiterer Katalysatormasse zu den benachbarten Stellen wie die vollständige Entfernung der ganzen Katalysatormasse beim Ausbringen erschwert oder verhindert wird. Diese Schwierigkeiten werden durch die im Patent.....(Anmeldung .....vom gleichen Tage, unser Zeichen O.Z.13 717) vorgeschlagene Anordnung, bei der der Katalysator in die Zwischenräume eines Rohrbündels gefüllt wird und durch die Rohre dieses Bündels eine Kühl- oder eine Heizflüssigkeit fließt, weitgehend beseitigt.

Es wurde nun gefunden, dass es hierbei für die gleichmässige Abführung oder Zuführung der Umsetzungswärme ebenso wie auch für die zweckmässige Ausgestaltung des in dem Patent..... (Anmeldung.....vom gleichen Tage, unser Zeichen O.Z.13 715) erläuterten Umsetzungsrofens sehr vorteilhaft ist, in Öfen zu arbeiten, in denen die zu einem Bündel vereinigten und von dem Kühlmittel, vorzugsweise einer verdampfenden Flüssigkeit oder dem Heizmittel durchflossenen, horizontalen oder schwach geneigten Röhre, zwischen denen die Umsetzung stattfindet, an dem einen Ende geschlossen sind.

So kann man z.B. zur Durchführung der erwähnten Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, ge-

gegebenenfalls neben wesentlichen Anteilen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen eine Anlage benutzen, bei der die mit einer verdampfenden Flüssigkeit, z.B. Wasser, zu füllenden Kühlrohre in einem geeigneten Abstand (von z.B. 12 mm) voneinander auf der einen Seite in einem Rohrboden eingewalzt und auf der anderen zugeschweisst sind. Die Wärmeabfuhr erfolgt dann in der Weise, dass die aus der verdampfenden Flüssigkeit gebildeten Dampfblasen aus den Röhren entweichen, während frische verdampfende Flüssigkeit nachfließt. Der Austritt der Dampfblasen wird am besten dadurch befördert, dass man die offenen Enden der Rohre etwas höher legt, z.B. um etwa  $12^{\circ}$ , als die geschlossenen Enden. Die Rohre können aber auch etwas stärker geneigt sein, z.B. um  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  oder auch mehr.

Man kann auch dadurch für eine schnelle Entfernung der Dampfblasen sorgen, dass man die Kühlflüssigkeit durch konzentrisch in die Rohre bis in die Nähe von deren geschlossenem Ende eingeführte Tauchrohre einleitet, von wo sie dann in entgegengesetzter Richtung in dem Zwischenraum zwischen dem Tauchrohr und dem Kühlrohr zurückfließt und hier die gebildeten Dampfblasen mitnimmt. Auch bei dieser Anordnung können die Rohre geneigt sein. Zweckmässig geschieht die Zufuhr der Flüssigkeit in die Tauchrohre durch eine Pumpe, man kann aber auch ohne eine solche arbeiten, weil schon durch die Fortbewegung einiger Dampfblasen in dem Ringraum zwischen Tauchrohr und Kühlrohr ein Zug entsteht, der das Einströmen weiterer Flüssigkeit in das Tauchrohr und damit auch die Entfernung der übrigen Dampfblasen veranlasst. Die Tauchrohre können auch vorteilhaft zum Anheizen des Ofens verwendet werden, indem man in sie Dampf einbläst, sodass von den Kühlrohren aus der Umsetzungsraum auf eine Temperatur gebracht

wird, die zum Ingangsetzen der Umsetzung ausreicht.

Die beschriebene Anordnung gestattet neben der gleichmässigen Wärmeabfuhr oder Wärmezufuhr ein sehr einfaches Ausbringen des Katalysators nach dessen Unwirksamwerden. Ausserdem ermöglicht sie eine sehr wesentliche konstruktive Vereinfachung, da nur eine Rohrplatte, nämlich diejenige, die die Rohre an ihrem offenen Ende festhält, dicht gemacht zu werden braucht.

Die Anordnung ist besonders vorteilhaft für die Durchführung der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben wesentlichen Mengen von flüssigen und festen Sauerstoffderivaten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkoholen, z.B. nach dem Patent... (Anmeldung I. 70 151 IVd/12o vom 4. August 1941). Man kann hierbei in der flüssigen Phase ebenso wie in der Gasphase arbeiten. Im ersten Fall kann der Katalysator auch im flüssigen Medium suspendiert sein. Man kann die Anordnung aber auch für andere Umsetzungen, z.B. für die Anlagerung von Kohlenoxyd an Methanol zur Erzeugung von Essigsäure oder für Hydrierungen benutzen, ebenso kommt sie auch für Umsetzungen in Betracht, die in Abwesenheit von im Umsetzungsraum angeordneten festen Katalysatoren stattfinden, 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.

Als Kühlflüssigkeit kommt insbesondere Wasser in Betracht, das je nach der Wahl des Druckes bei verschiedenen Tem-

peraturen 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 aber nicht im verdampfenden Zustand benutzt zu werden, sondern können auch bei einer niedrigeren Temperatur zum Kühlen dienen; ebenso können sie als Heizflüssigkeiten verwendet werden. 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.

Arbeitet man unter Verwendung verdampfender Flüssigkeiten mit einseitig geschlossenen Rohren ohne Tauchrohr, so wählt man zweckmässig eine genügend grosse Rohrweite von z.B. 10 mm oder mehr, sodass die gebildeten Dampfblasen ohne Schwierigkeit an der Kühlflüssigkeit vorbeigleiten können. Bei der Verwendung von Tauchrohren für den Zulauf der Flüssigkeit ist man dagegen nicht an eine bestimmte Rohrweite aus diesem Grunde gebunden, da die gebildeten Dampfblasen dann automatisch die im Innenrohr befindliche Flüssigkeit nachsaugen. Wird mit nicht im Verdampfungszustand befindlichen Flüssigkeiten gekühlt, so empfiehlt es sich, solche Tauchrohre in jedem Fall anzuordnen, da andernfalls auch bei einem schräg gestellten Ofen durch die Wärmekonvektion im allgemeinen nicht genügend kühlere Flüssigkeit rechtzeitig bis an das geschlossene Rohrende gebracht wird.

Die beschriebene Vorrichtung ist für gewöhnliche ebenso wie für erhöhte Drucke verwendbar. Eine Ausführungsform, die für

Drucke bis zu etwa 0,5 atü anwendbar ist, zeigt die Abbildung 1. des Patents....(Anmeldung....vom gleichen Tage, unser Zeichen O.Z.13715). Eine weitere Ausführungsform für höhere Drucke, z.B. 8, 10, 25, 50 at oder noch höhere Drucke, wie 100, 200, 500 oder 1000 at zeigt die beiliegende Zeichnung.

Die Abmessungen der Vorrichtung, insbesondere die Länge der Kühlrohre, die Zahl der untergebrachten Rohre usw. können verschieden sein. Man wird sie den Erfordernissen der jeweils durchzuführen- den Umsetzung, insbesondere der geeigneten Strömungsgeschwindigkeit der umzusetzenden Stoffe durch den Katalysatorraum sowie der einzu- haltenden Verweilzeit, anpassen. Am besten arbeitet man in Öfen bis zu 5 m Länge, es kommen aber auch längere Öfen, z.B. solche von 10 oder 12 m Länge in Betracht. Der Durchmesser der Vorrichtung beträgt zweckmässig 1 bis 3 m, z.B. 2 m, man kann ihn aber auch grösser wählen.

Arbeitet man mit einem luftempfindlichen Katalysator, der in einem Inertgas, z.B. Kohlensäure oder auch Stickstoff, einge- füllt werden muss, so empfiehlt es sich, für den Katalysatorraum eine besondere Umhüllung, z.B. aus einem dünnwandigen Blech, vor- zusehen und Vorrichtungen für die Einführung des Inertgases wäh- rend des Füllens sowie für die Abdeckung vor Luftzutritt anzu- bringen.

Die Gestalt des Katalysatorraumes innerhalb des Ofenman- tels kann beliebig, z.B. von viereckigem, vieleckigem, rundem oder nur teilweise rundem und oben und unten abgeflachtem Quer- schnitt, sein.

Die Weite der Kühlrohre kann ebenfalls sehr verschieden sein; sie wird ausser von strömungstechnischen Gesichtspunkten vor allem durch die Menge der ab- oder zuzuführenden Wärme und die zulässig-

ge 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.

Die Vorrichtung wird zweckmässig so hoch über dem Erdboden angeordnet, dass der darunter befindliche Raum begangen werden kann und man Hilfsgeräte, wie Wagen, Böcke und dergl., zum Abziehen des Ofenmantels, Ausleeren des Katalysators und ähnlichen Massnahmen darunter stellen kann. Der verbrauchte Katalysator wird zweckmässig dadurch aus dem Ofen entfernt, dass man ihn, gegebenenfalls nach einer Extraktion zwecks Abtrennung an ihm festhaften der Umsetzungsprodukte und nach Behandlung mit verdünnten sauerstoffhaltigen Gasen zwecks Inertisierung, durch Ausstossen mit geeigneten Geräten oder durch schwache Erschütterung des gesamten Ofens zum Herausrieseln bringt. Die Entfernung wird in beiden Fällen erleichtert, wenn die Kühl- oder Heizrohre in Reihen mit gleichmässiger Entfernung voneinander angeordnet sind; man kann dann mit den genannten Geräten leicht in verschiedener Richtung durchstossen.

Die in Betracht kommenden Baustoffe sind die üblichen, z.B. gewöhnlicher Stahl. Beim Arbeiten mit korrodierenden Gasen verwendet man in an sich bekannter Weise beständige Stähle, Plattierungen, Überzüge von Email und dergl. Der Katalysator kann durch im Ofenmantel angebrachte Mannlöcher eingefüllt werden.

#### B e i s p i e l .

Für die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Koh-

lenwasserstoffen neben sauerstoffhaltigen Verbindungen, besonders Alkoholen, ist der in der beiliegenden Zeichnung dargestellte Ofen geeignet. Das Ausgangsgas tritt durch den Stutzen 1 ein und bewegt sich von oben nach unten durch den vom rechteckigen Blechmantel 4 eingeschlossenen Katalysatorraum 2. Das Endgas wird zusammen mit den entstandenen Produkten an dem Stutzen 3 abgezogen. Der Katalysatorraum wird durch ein Bündel einseitig geschlossener und mit siedendem Wasser gefüllter Rohre 5 gekühlt, die einen Durchmesser von 4 mm und einen Abstand von 9 mm voneinander haben und durch 10 mm dicke Platten, die im Abstand von je 60 cm angebracht sind, in ihrer Lage gehalten werden. Die überschüssige Umsetzungswärme wird durch Bildung von Dampf weggeführt. Dieser steigt durch das Abführungsrohr 7 und wird durch Trenngefäß 8 abgelassen, in das durch Öffnung 9 Frischwasser in einer der Verdampfung entsprechenden Menge eingeführt wird. Durch das Aufsteigen der Dampfblasen in Rohr 7 wird aus dem Trenngefäß 8 durch die Leitung 10 Wasser angesaugt, das in den Vorraum 11 tritt. Zum Anheizen der Anlage kann bei 12 Heizdampf eingeführt werden.

Als Katalysator wird ein sogenannter Eisenschmelzkatalysator von 1 bis 2 mm Korngröße verwendet, den man in reduziertem Zustand in den Ofen einfüllt. Das Synthesegas ist ein Wassergas mit 43 % Kohlenoxyd, 53 % Wasserstoff, 3,5 % Kohlendioxyd, Rest Stickstoff und Methan, das weitgehend von Schwefel befreit ist. Die Synthese wird bei 195°, einem Druck von 20 at und mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit des Gases von 350 Liter je Liter Katalysator durchgeführt, wobei stündlich etwa 150 Liter Gas je Liter Katalysator umgesetzt werden. Je cbm zugeführtes Gas entstehen etwa 150 g feste und flüssige und etwa 14 g gasförmige Produkte. Die Methanbildung beträgt etwa 10 % der zu Kohlenwasserstoffen umge-

setzten Gasmenge.

Das flüssige Produkt hat folgende Zusammensetzung :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| Anteile siedend von 35 bis 200° | = 50 % |
| " " " 200 " 350°                | = 34 % |
| " " über 350°                   | = 16 % |

Dabei beträgt der Alkoholgehalt in den Anteilen bis 350° zwischen 50 und 60 %. Dieses Ergebnis entspricht demjenigen, das man unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung eines Plattenofens (d.h. eines Ofens, bei dem das Kühlmittel durch Rohre fließt und senkrecht zu diesen Rohren Zwischenplatten angebracht sind), mit 7,4 mm Plattenabstand erhält.

Nach 6 Monaten Betriebsdauer wird der Katalysator ausgebracht. Hierbei braucht man je cbm Katalysator nur 1 Stunde, während man bei einem Plattenofen je cbm Katalysator etwa 150 Stunden braucht.

#### Patentansprüche.

1) Vorrichtung zur Durchführung exothermer oder endothermer chemischer Umsetzungen, die besondere Maßnahmen für die Ableitung oder Zuführung von Wärme erfordern, insbesondere der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Mengen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Bündeln von solchen mit Kühlflüssigkeit oder Heizflüssigkeit gefüllten, horizontal oder schwach geneigt liegenden Rohren für die Abführung oder Zuführung der Umsetzungswärme, die an dem einen Ende geschlossen sind.

2) Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass beiderseits offene Tauchrohre für die Zuführung der Kühl- oder der Heizflüssigkeit in die Kühl- oder Heizrohre konzentrisch eingeführt sind.

3) Verfahren zur Durchführung exothermer Umsetzungen, insbesondere der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Mengen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Vorrichtung gemäss Ansprüchen 1 und 2 arbeitet und vorzugsweise ein

verdampfendes Kühlmittel verwendet.

4) Verfahren zur Durchführung chemischer Umsetzungen, insbesondere der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Mengen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man in einer Vorrichtung gemäss Ansprüchen 1 und 2 bei erhöhten Drucken von 8 oder mehr Atmosphären arbeitet.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*gez. Holdermann ppa. Kleber*

