

Verfahren zur Durchführung exothermer Umsetzungen.

Es ist bekannt, bei exothermen Reaktionen, z.B. bei katalytischen Umsetzungen von Gasen, zwecks Einhaltung optimaler Reaktionstemperaturen die reagierenden Massen indirekt mittels wärmetragender flüssiger Medien zu heizen oder zu kühlen. Als solche Medien kommen in Frage vor allem Wasser unter Druck, sowie ferner Kohlenwasserstoffe oder andere organische Verbindungen. Die Erfindung betrifft ein Verfahren, um die Reaktionstemperatur auch in solchen Fällen gleichbleibend auf optimaler Höhe zu halten, in der die Menge der Reaktionswärme starken Schwankungen unterliegt, beispielsweise dadurch, daß sie infolge diskontinuierlichen Betriebs zeitweilig ganz ausfällt. Es ist ferner bekannt, daß man das wärmetragende, flüssige Medium zur Verbesserung des Temperaturausgleichs mittels Thermosiphonwirkung durch die Reaktionsräume umlaufen läßt.

Erfindungsgemäß soll nun das wärmeübertragende, flüssige Medium nicht nur durch den Reaktionsraum und gegebenenfalls einen Ausgleichsbehälter umlaufen, sondern auch durch zwei Wärmetauscher, von denen der eine im aufsteigenden und der andere im absteigenden Teil des Thermosiphonstromes liegt. Hierbei wird zweckmäßig der im aufsteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmetauscher zwischen dem tiefsten Punkt der Thermosiphonstromes einerseits und dem Eintritt des Kühlmittels in den Reaktionsapparat andererseits angeordnet, und zwar so, daß in ihm der Flüssigkeitsstrom von unten nach oben verläuft. Der im absteigenden Strom des Wärmeübertragungsmittels liegende Wärmetauscher dagegen wird von oben angeordnet, daß ihn das den Reaktionsapparat verlassende Wärmeübertragungsmittel von oben nach unten durchströmt. Der aufsteigende Wärmetauscher wird bei fehlender und ungenügender Reaktionswärme benutzt, um das System aufzuheizen, bzw. um die Reaktionstemperatur zu halten. Reicht dagegen die Reaktionswärme zur Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperatur aus, so wird die Heizung abgestellt und der aufsteigende Wärmetauscher als Kühler benutzt. Der absteigende Wärmetauscher dient dazu, um bei größerer Reaktionswärme den Überschuss

derselben abzuführen. Die erfindungsgemäße Anordnung verbürgt, daß die Richtung des Thermosiphonstromes immer die gleiche ist, gleichgültig, ob die Reaktionstemperatur durch Zusatzheizung, durch eigene Reaktionswärme oder durch Abführung eines ganz bestimmten Teiles der Reaktionswärme aufrecht erhalten wird. Dies wäre nicht der Fall, wenn man die gestellte Aufgabe wie bereits versucht, mit nur einem einzigen Wärmeaustauscher lösen wollte.

Verwendet man solche wärmetragenden Medien, welche bei der betreffenden Temperatur noch nicht sieden, so wird man das flüssige Medium als solches durch den im absteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher fließen lassen. Bei solchen Medien, welche bei der Reaktionstemperatur sieden, wie z.B. bei Wasser unter Druck, wird man den absteigenden Wärmeaustauscher zweckmäßig mit dem Dampf des wärmetragenden Mediums beschicken.

Der Temperaturausgleich in einem größeren Reaktionsgefäß erfordert für den Thermosiphonstrom erfahrungsgemäß große Querschnitte. Es hat sich nun als vorteilhaft herausgestellt, beide oder nur einen Wärmeaustauscher mit geringerem Querschnitt zu versehen und durch Anbringung im Nebenschluß nur einen Teil des im Thermosiphonstrom umlaufenden wärmetragenden Mediums durch den oder die Wärmeaustauscher fließen zu lassen. Dies führt zu erheblichen Raumersparnissen.

Von ganz besonderem Vorteil ist die erfindungsgemäße Anordnung bei der diskontinuierlichen Durchführung exothermer Reaktionen. In diesen Fällen kann man eine vollständig selbsttätige Temperatureinhaltung erreichen, ohne Rücksicht darauf, ob im Reaktionsraum Wärme entsteht oder nicht entsteht. Zu diesem Zweck werden zwei selbsttätige Regler eingebaut, der eine zur Bedienung der Beheizung und der zweite zur Regelung der durch den absteigenden Wärmeaustauscher strömenden Kühlmittel-Menge. Diese Regler werden so eingestellt, daß die Beheizung eine Ruhetemperatur aufrecht erhält, während der Durchfluß durch den absteigenden Kühler so geregelt wird, daß im Falle einer größeren Reaktionswärme eine etwas über der Ruhetemperatur liegende Arbeitstemperatur eingehalten wird.

Bei plötzlichen Betriebsunterbrechungen wird zunächst selbsttätig der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher gedrosselt. Infolgedessen sinkt die Temperatur bis zur Ruhetemperatur ab, worauf sich nunmehr selbsttätig die Beheizung

einschaltet und die Ruhetemperatur aufrecht erhält.

Wird umgekehrt durch plötzliche Inbetriebnahme Reaktionswärme frei, so steigt die Temperatur über die Ruhetemperatur. Hierdurch schaltet sich die Beheizung selbsttätig aus, während sich der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher soweit öffnet, als zur Abführung der überschüssigen Reaktionswärme erforderlich ist.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anordnungen war es beispielsweise erstmalig möglich, die Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen technisch und wirtschaftlich einwandfrei zu betreiben. Hier pflegen Betriebsperioden und Unterbrechungen häufig und kurzfristig in beliebigem Wechsel aufeinander zu folgen, Umstände, unter denen mit den bisher bekannten Synthese-Öfen die Methanisierung nicht durchführbar war.

Auf den beiliegenden Zeichnungen ist eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise dargestellt.

Fig. 1 zeigt in schematischer Weise die Gesamtanordnung der beiden Wärmeaustauscher.

Fig. 2 und 3 veranschaulichen abgeänderte Ausführungsformen des im aufsteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers, während aus

Fig. 4 eine abgeänderte Anordnung des im absteigenden Wärmeträgerstrom liegenden Wärmeaustauschers ersichtlich ist.

Die auszuführende Umsetzung findet in einem mit senkrechten Rohren ausgestatteten Kontaktapparat 1 statt. Der benutzte Katalysator liegt innerhalb der Rohre 2, während das Kühlmedium außerhalb der Rohre umfließt. Die umzusetzenden Gase treten durch den Rohrstutzen 3 ein, während die entstandenen Reaktionsprodukte einschließlich der Restgase bei 4 abgezogen werden. Das die Kontaktröhre 2 umspülende Heiz- und Kühlmedium verläßt durch eine Rohrleitung 5 den Kontaktapparat. Es gelangt sodann in einen Ausgleichsbehälter 6, der für die entstehenden Kühlmitteldämpfe ein ableitungsrohr 7 besitzt, das in eine Rohrschlange 8 übergeht, die innerhalb eines Wärmeaustauschers 9 liegt, dem ein geeignetes Heiz- oder Kühlmedium durch die Rohrstutzen 10 und 11 zu- bzw. abgeführt wird.

Die in der Rohrschlange 8 kondensierten Kühlmitteldämpf-

fe sammeln sich in der Rohrleitung 12 und gelangen von dort aus in eine gemeinsame Leitung 13, die aus dem Ausgleichbehälter 6 die nicht verdampften Kühlmittelanteile unmittelbar weiterleitet.

Der Flüssigkeitsstand im Ausgleichbehälter 6 kann durch ein Schauglas 12 beobachtet werden. Die Temperatur des thermosyphonartig umlaufenden Wärmetransportmediums erzeugt einen bestimmten Gasdruck, der von einem Manometer 14 gemessen wird, das durch eine Regelvorrichtung 15 seinerseits ein Ventil 16 steuert. Auf diese Weise kann man eine bestimmte Menge der entstehenden Kühlmitteldämpfe in den Wärmeaustauscher 8 herüberleiten und damit eine ganz bestimmte Kühlwirkung erzielen. Darüber hinaus kann auch der Ausgleichbehälter 6 noch mit einer Kühlvorrichtung beispielsweise in Form von 4ohrschlangen ausgestattet werden.

Mit Hilfe der Leitung 13 wird das umlaufende Heiz- und Kühlmedium in den aufsteigenden Wärmeaustauscher 17 geführt, der mehrere mit Rippenrohren besetzte Heizrohre 18 enthält, in welche sich das Kühlmedium verteilt, um schließlich mit Hilfe der Leitung 19 in den Kontaktapparat zurückzuffießen.

Der Wärmeaustauscher 17 besitzt in seinem unteren Teil eine Heizvorrichtung 20. Sie wird durch brennbare Gase oder Flüssigkeiten gespeist und von einem Regelventil 21 überwacht, das in Verbindung mit einem in der Rohrleitung 19 liegenden Temperaturmeßgerät 22 in die Heizflamme 20 regelt.

Anstelle von waagrecht liegenden Rippenrohren 18 kann der im aufsteigenden Wärmestrom liegende Wärmeaustauscher auch in Form einer Kohrschlange ausgeführt werden, wie es beispielsweise aus Fig.2 ersichtlich ist. Hier strömt das zurückfließende Kühlmedium aus dem Ausgleichbehälter 6 in die Rohrleitung 23, die innerhalb des Wärmeaustauschers 14 schlangenförmig eingeordnet und bei 24 an den Kontaktapparat angeschlossen ist. Die Heizung erfolgt durch einen ringförmigen Brenner 25.

Man kann den im aufsteigenden Heizmittelstrom liegenden Wärmeaustauscher auch nach Art von Fig.3 als Rippenkörper 26 ausbilden, dem das Heizmedium durch ein fast bis zum Boden geführtes Rohr 27 zugeleitet wird, während es durch einen im oberen Teil des Rippenkörpers angebrachten Vorstutzen 28 wieder schließt. Die aufgesetzten Rippen 29 vermitteln eine gute Wärmeübertragung aus den aufsteigenden Heizgasen, die vom untergebauten Brenner 27 geliefert werden.

Bei Verwendung eines nicht wanderrbaren Wärmetauschers wird der abströmende Wasserdampf über die in Fig. 1 gezeigte Weise abgeleitet. Der Gesamtdruck p in diesem Teil durch ein seitlich angebrachtes Ventil 20 mit der heizbaren Kühl- oder Schlangenschlange 8 verbunden, während die übrige Abströmung unverändert bleibt. Auf diese Weise kann man von dem dauernd fließend umlaufenden Wärmeaustauscher jeweils einen bestimmten Anteil abentippen und mit Hilfe von Kühlergeräten unterkühlen.

Beispiel

Um Stadtgas für Treibstoffzwecke verwendbar zu machen, wird es mit einer Geschwindigkeit von 100 cm in der Stunde durch einen Syntheseeofen nach Fig. 1 geleitet, dessen Röhren 2 mit einem kohlenoxydhydrierenden Nickelkatalysator gefüllt sind. Der Raum zwischen den Röhren ist mit Druckwasser angefüllt, das durch den Syntheseeofen 1, den Ausgleichbehälter 6 und den im aufsteigenden Teil liegenden Wärmeaustauscher 17 mittels Thermosiphonwirkung umläuft. In den Betriebspausen wird die Apparatur mit Hilfe des Brenners 20 auf einer Ruhetemperatur in Höhe von 170° gehalten, und zwar mittels der Reglereinrichtung 21, 22. Sobald durch den Syntheseeofen Gas entnommen wird, bewirkt die auftretende Reaktionswärme, daß die Temperatur des Druckwassers fortgesetzt steigt, obgleich die Reglereinrichtung 21, 22 das Heisgas bereits abgestellt hat. Die Temperatur würde beliebig weitersteigen. Um dies zu verhindern, ist das Kontaktmanometer 14 auf eine Arbeitstemperatur von 175 - 180° eingestellt. Sobald die Temperatur 175° infolge der Reaktionswärme erreicht wird, öffnet sich das von dem Kontaktmanometer gesteuerte Dampfdruck-Massventil 15 und läßt soviel Dampf in die Kühlschlange 8 eintreten, daß die Temperatur des Druckwassers nicht über 175-180° ansteigt. Das Kondenswasser fließt durch die Leitung 12 dem Thermosiphonstrom am oberen Ende des Fallrohres 13 zu und verstärkt auf diese Weise den Umlauf des Kühlmittels.

Wenn nach Beendigung des Tankens der Gasstrom plötzlich abgestellt wird, so sinkt infolge Ausbleibens der Reaktionswärme die Temperatur des umlaufenden Druckwassers. Sobald der Dampfdruck unter die zu der Temperatur von 175° gehörende Höhe gefallen ist, steuert das Manometer 14 das Ventil 15 so lange, bis es ganz geschlossen ist. Dann tritt keine weitere zusätzliche Kühlwirkung mehr ein. Infolge der Wärmeabgabe nach außen durch die ganze Apparatur sinkt die Temperatur aber allmählich weiter. Sobald 170° unterschritten werden, öffnet das Kontaktmanometer 14 die Reglereinrichtung 21 und behält den Wärmeaustauscher 17 derart, daß eine Temperatur von 170° im ganzen System wieder wie zu Beginn erreicht erhalten wird.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Temperatursteuerung exothermer Umsetzungen mit Hilfe eines wärmeübertragenden flüssigen Mediums, welches zwischen Reaktionsofen und Wärmeaustauschern umläuft, d a d u r c h g e k e n n s e i c h n e t , daß das temperaturregelnde Wärmeträgermedium ganz oder teilweise vom Reaktionsapparat (4) ausgehend sowohl auf seinem absteigenden, als auch auf seinem aufsteigenden Weg je einen Wärmeaustauscher (8, 17) durchläuft, wobei der aufsteigende Wärmeaustauscher (17) bei fehlender oder ungenügend entwickelter Reaktionswärme heizt und andernfalls kühlt, während der absteigende Wärmeaustauscher (8) bei größerer Wärmenentwicklung den Wärmeüberschuß abführt.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n s e i c h n e t , daß bei Verwendung von Druckwasser oder anderen im Rahmen des Reaktionskreislaufs verdampfbares Medien im absteigenden Wärmeaustauscher (8), die entwickelten Dämpfe dieses Mediums gekühlt werden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n s e i c h n e t , daß bei Betriebsunterbrechungen, Betriebsüberlastungen oder anderen Betriebsänderungen wechselweise die Heizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) und/oder der Durchfluß des absteigenden Wärmeaustauschers (8) abgeschaltet werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n s e i c h n e t , daß die Beheizung des aufsteigenden Wärmeaustauschers (17) selbsttätig auf eine Ruhetemperatur und der Durchfluß durch den absteigenden Wärmeaustauscher (8) selbsttätig auf eine höher liegende Arbeitstemperatur eingestellt werden.

5.) A n w e n d u n g des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 4 zur Methanisierung von Stadtgasen an Gastankstellen.

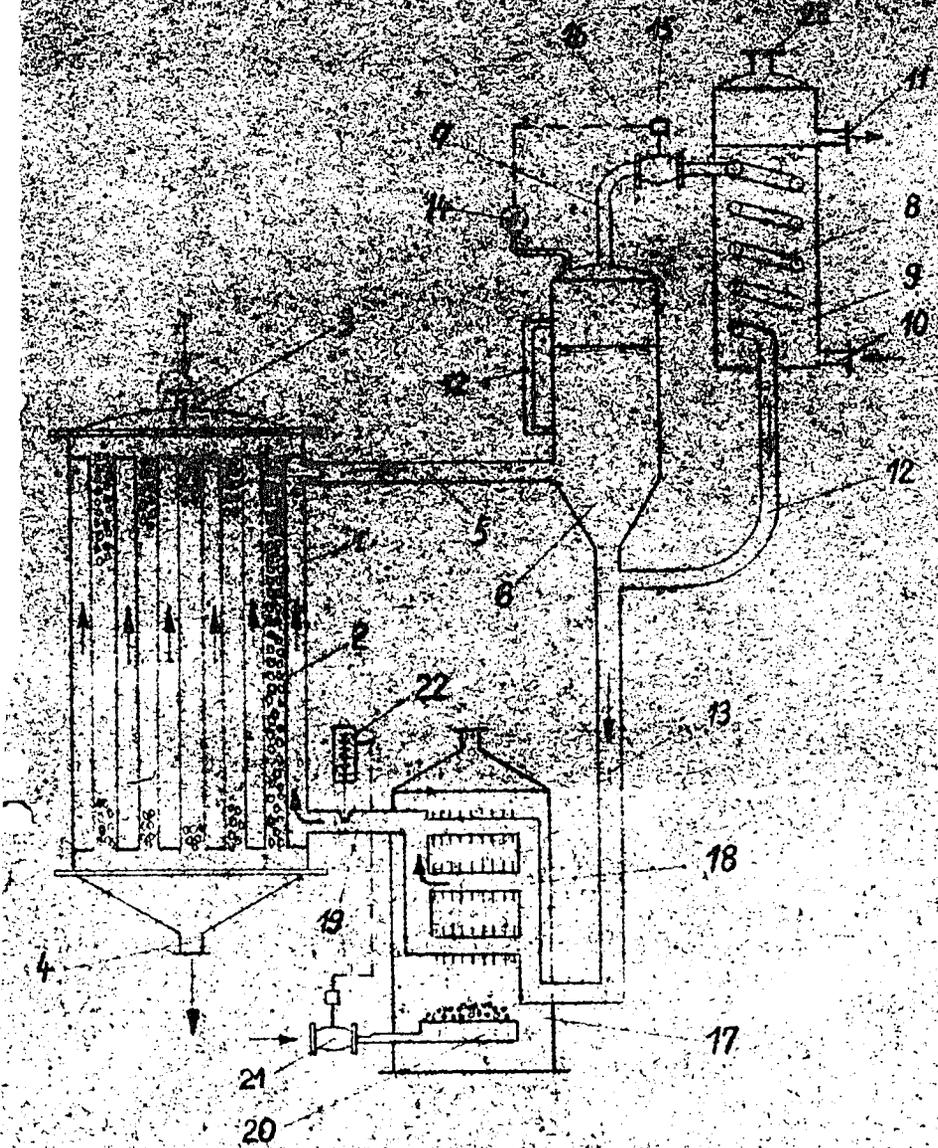


Fig.1

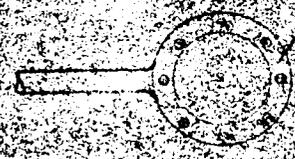
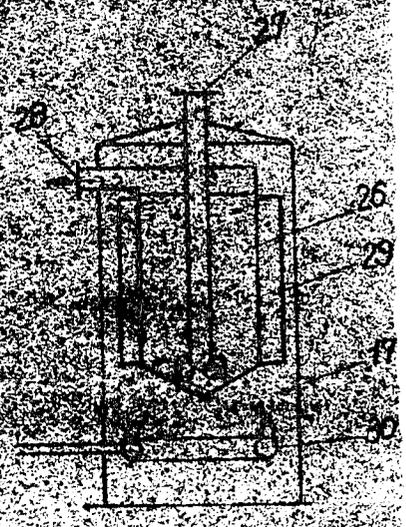
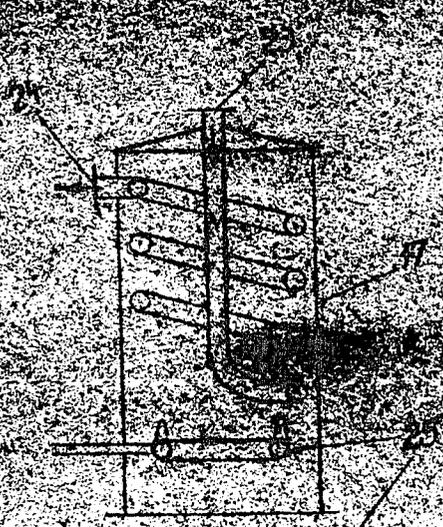


Fig. 2

Fig. 3

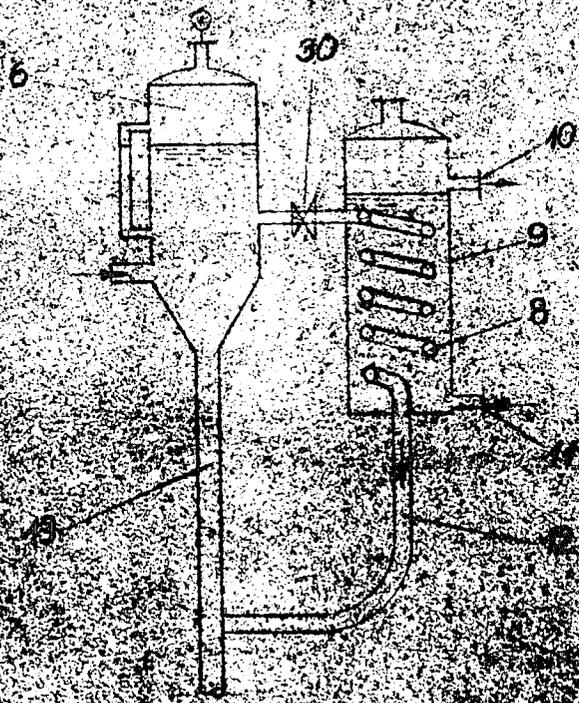


fig 4