



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT NR. 153194

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-GESELLSCHAFT M. B. H. IN MÜLHEIM-RUHR.

Vorrichtung zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen.

Angemeldet am 2. Februar 1935; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reiche vom 2. Februar 1934 beansprucht.

Beginn der Patentdauer: 15. Dezember 1937.

Für die Durchführung katalytischer Gasreaktionen unter Verwendung eines flüssigen Umlaufmediums zur Regelung der Temperatur sind bekanntlich Apparaturen erforderlich, welche die Kontaktmasse durch das Umlaufmedium unterteilen, dabei aber vollkommen flüssigkeitsdicht, z. B. abdicht sind und gleichzeitig ein leichtes Ein- und Ausfüllen der Katalysatormasse ermöglichen. Gewisse, besonders temperaturempfindliche Reaktionen, wie z. B. die Reduktion des Kohlenoxyds zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, lassen sich nur ausführen, wenn die Katalysatormasse in sehr dünne, z. B. 10—15 mm starke Schichten unterteilt wird, deren Dicke aus betrieblichen Gründen nur innerhalb weniger Millimeter schwanken darf. Es hat sich herausgestellt, daß gerade diese, für die Durchführung empfindlicher Synthesen unerläßliche Bedingung, nämlich die genaueste Einhaltung der Schichtdicke bei sehr dünnen, aber ausgedehnten Katalysatorschichten zusammen mit der erforderlichen Öldichtigkeit der großtechnischen Ausführung bisher bekannter Vorschläge besondere Schwierigkeiten entgegengestellt, z. B. bei der Unterbringung des Katalysators in ölflossenen, taschenförmigen Hohlräumen. Es sind bereits eine Reihe von Vorschlägen zur Ausgestaltung von Apparaturen gemacht worden, durch die eine möglichst gleichmäßige Ableitung der bei katalytischen Reaktionen auftretenden Wärme erreicht werden sollte. Sämtliche vorgeschlagenen Apparaturen erfüllen jedoch nicht die Forderung, einerseits eine derart gleichmäßige Ableitung der Wärme zu sichern, daß auch in großtechnischen Apparaturen die Reaktionstemperatur auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten wird, und andererseits ein einfaches Einfüllen und Entleeren des Katalysators zu ermöglichen.

In einem bekannten Apparat (amerikanische Patentschrift Nr. 1685672) wird die Ableitung der bei der katalytischen Reaktion entwickelten Wärme durch Übertragung der Wärme auf das neu eintretende Gas vorgenommen, worauf das derart aufgewärmte Gas anschließend selbst durch den Katalysator hindurchgeleitet wird. In einer Ausführungsform sind Rohre in die Kontaktmasse eingeführt, die nicht die unterste Lage der Kontaktmasse erreichen. In einer andern Ausbildungsform besteht der Kontaktapparat aus konzentrischen Ringräumen, von denen jeweils der eine über den andern mit Kontaktmasse angefüllt ist. Bei diesem Verfahren wird die Wärme nicht mit Hilfe eines an der Reaktion nicht teilnehmenden Mediums aus dem Kontaktapparat herausgeführt.

In einer weiteren Apparatur (amerikanische Patentschrift Nr. 1427554) befinden sich von Kühlflüssigkeit durchflossene Rohre von kreisrundem oder rechteckigem Querschnitt in Katalysatorschichten, die sich ihrerseits in einzelnen Rinnen von segmentartigem Querschnitt befinden. Die für das Kühlmedium bestimmten Rohre befinden sich hierin unmittelbar über dem Boden der einzelnen Rinnen, so daß eine gleichmäßige Ableitung der Wärme aus den Katalysatorschichten damit von vornherein unmöglich gemacht ist. In Sonderheit ist die Einhaltung von Temperaturen, bei denen Temperaturschwankungen von $\pm 1^\circ$ nicht überschritten werden dürfen, mit solchen Apparaten in der Großtechnik nicht erreichbar.

Man hat anderseits versucht (britische Patentschrift Nr. 285499), eine möglichst gleichmäßige Ableitung der Reaktionswärme in Apparaten durchzuführen, in denen der Katalysator in senkrechtstehende runde Rohre eingefüllt ist, die von flüssigen Kühlmedien umgeben sind. Da die in den erfindungsgemäßen Vorrichtungen durchzuführenden Umsetzungen eine Anwendung der Kontaktmasse in dünner Schicht erfordern, so könnte diese Wirkung mit der bekannten Vorrichtung nur dann erreicht werden, wenn der Katalysator in sehr enge, 10—15 mm weite Rohre gefüllt würde. Die

Anwendung solcher enger Röhre verbietet sich aber, weil das Ein- und Ausfüllen des Katalysators in diesem Falle unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet. Das gleiche gilt für eine weitere Apparatur, (britische Patentschrift Nr. 308519), in der der Katalysator in Röhren untergebracht ist, die von einer Salzsäure umgeben sind. Die Abfuhr der bei der exothermen Reaktion entstehenden Wärme erfolgt hier durch Verdampfen einer Flüssigkeit, die sich in von der Salzsäure ebenfalls umgebenen Röhren befindet. Die Zwischenschaltung des nicht siedenden Schmelzbades erfolgt, um einen durch Dampfblasenbildung nicht gestörten Wärmeübergang von der Kontaktmasse auf die verdampfbare Flüssigkeit zu erreichen. Die gleiche Anordnung der Katalysatoren in engen Röhren, die von einer als Kühlmittel dienenden Flüssigkeit umgeben sind, findet sich in einer weiteren Vorrichtung (britische Patentschrift Nr. 310956). Mit den beiden letztgenannten Vorrichtungen ist aus den obigen Gründen großtechnisch eine Durchführung von außerordentlich temperaturempfindlichen Reaktionen nicht möglich. Es ist vielmehr für die reibungslose Durchführung derartiger Reaktionen im Großbetriebe erforderlich, das Umlaufmittel zur Temperaturregelung durch Röhre zu leiten und den zwischen den Röhren befindlichen Hohlraum mit der Katalysatormasse auszufüllen.

Man hat zum Bau von derartigen Kontaktapparaten schon die Verwendung von Röhren mit kreisrundem Querschnitt vorgeschlagen, z. B. in sogenannten Röhrenkesseln, wobei sich aus Gründen der besseren Raumausnutzung das Umlaufmedium, beispielsweise das Öl innerhalb der Röhre und die Katalysatormasse außerhalb derselben, also zwischen den Röhren befinden soll. Es ist aber leicht einzusehen, daß zwischen runden Röhren nur Schichten von sehr ungleicher und wechselnder Dicke entstehen können. Die erforderliche geringe und möglichst gleichmäßige Schichtdicke des Katalysators kann jedoch nur bei der erfindungsgemäßen Verwendung von abgeflachten Röhren von nicht kreisförmigem Querschnitt erzielt werden, eine Maßnahme, die durch den Stand der Technik nicht nahegelegt war. So können z. B. nahtlos gezogene Stahlröhre mit elliptischen, rechteckigen, rhombischen oder ähnlichen flachen Querschnitten parallel nebeneinander angeordnet werden, u. zw. zweckmäßig jeweils um eine Durchmesserlänge gegeneinander versetzt.

Dies veranschaulichen die Fig. 1, 2 und 3. Die Fig. 4 und 5 zeigen ein Beispiel für den Aufbau eines vollständigen Apparates aus flachen Röhren. Die entstehenden Zwischenräume gehen der Kontaktmasse den Weg frei, damit sie auch beim Einfüllen und Entleeren infolge Schwerkraftwirkung von oben nach unten durchwandern kann, wie aus den Zeichnungen ersichtlich ist.

Durch die Wahl passender Querschnittsformen und geeigneter Abmessungen der Querschnitte sowie der Rohrabstände kann man sich weitgehend allen Anforderungen anpassen. Insbesondere hat es sich gezeigt, daß die Bedingungen der Benzinsynthese hinsichtlich genügend geringer und gleichmäßiger Schichtdicke von 10 bis 15 mm leicht erfüllt werden können.

Es ist bekannt, Profilröhre in Rohrböden einzuwalzen, nachdem zuvor ein kurzes Stück der Rohrenden wieder kreisrund aufgeweitet worden war. Es hat sich gezeigt, daß mittels dieser Maßnahme aus Profilröhren und Rohrböden der Aufbau von Kontaktapparaten möglich ist, welche alle eingangs besprochenen Bedingungen vorzüglich erfüllen.

Der besondere Zweck der hier besprochenen Apparaturen, nämlich die Herstellung gleichmäßiger Katalysatorschichten von so geringer Dicke, wie z. B. 10–15 mm, läßt sich nur erreichen, wenn die kreisrunden Enden der Röhre mehr oder weniger in die Lücken der beiden jeweils benachbarten Röhre eingertückt werden. Dies läßt sich ohne Schwierigkeiten verwirklichen, wenn alle Röhre eines Systems in je einem gemeinsamen Rohrboden auf jede Seite eingewalzt werden.

Diese Ausführungsform hat besondere Vorteile. Ordnet man die Profilröhre waagrecht an und die Rohrböden senkrecht, so kann man zum Füllen und Entleeren die Katalysatormasse leicht oben in das Rohrsystem einfüllen und unten daraus abziehen. Der Reaktionsraum ist durch die nahtlosen Röhre, die Rohrböden und die sehr betriebssicheren Einwalzstellen vollkommen öldicht abgeschlossen, ohne die Unsicherheit von Schweißnähten. Schließlich bewirkt die starre Verbindung vieler, nebeneinander befestigter Röhre mit den Rohrböden eine fast millimetergenaue Sicherung der Lage der einzelnen Röhre zueinander bei allen Betriebsbedingungen. Sie kann noch, wie bekannt, durch den Einbau von Zwischenböden erhöht werden. Damit ist eine besonders gute Einhaltung der Schichtdicken auch bei großen technischen Apparaten leicht möglich.

Die Fig. 6 und 7 zeigen das Schema eines Kontaktapparates, bei welchem die Profilröhre A auf jeder Seite in einem gemeinsamen Rohrboden B eingewalzt sind. Das Reaktionsgas tritt bei C ein und bei D aus. Bei E strömt das umlaufende Öl in die Ölverteilungskammer F, von dort durch die Röhre A in die Austrittskammer G, welche es bei H verläßt. J stellt einen Zwischenboden zur besseren Sicherung der Lage der Röhre dar. Die Kontaktmasse K erfüllt den Raum zwischen den Röhren A, von denen in den Fig. 6 und 7 nur einige eingezeichnet worden sind.

Für die Temperaturregelung kommen natürliche oder künstliche Öle sowie andere hochsiedende organische Stoffe, wie Biphenyl, Oxybiphenyle oder Mischungen dieser Stoffe in Frage. An Stelle von Ölen oder hochsiedenden organischen Stoffen können auch überhitztes Wasser oder überhitzte wässrige Lösungen Verwendung finden. In diesem Falle müssen aber die verwandten Profilröhre wegen der auftretenden Drucke eine geeignete Verstärkung der Wände erhalten. Auch lassen sich organische Flüssigkeiten unter erhöhtem Druck verwenden. Der erhöhte Druck kann entweder durch den eigenen Dampf

der Flüssigkeit oder mittels aufgepreßter Gase, z. B. mittels Stickstoffes, erzeugt werden, wobei in beiden Fällen eine Heraufsetzung des Siedepunktes der umlaufenden Flüssigkeiten erreicht wird. Ebenso lassen sich Salzschnmelzen und Metalle von niedrigem Schmelzpunkt verwenden, insbesondere auch Quecksilber.

- 5 Die Temperaturregelung kann noch dadurch intensiver gestaltet werden, daß die die Katalysatormasse durchdringenden Profilrohre mit Rippen versehen werden, wie dies durch die Fig. 8 veranschaulicht wird, wodurch der Abfluß der Reaktionswärme aus der Katalysatormasse zu den Profilrohren respektive der in ihnen zirkulierenden Flüssigkeit hin verstärkt wird.

- Die oben geschilderte Vorrichtung hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, da sich gezeigt hat, daß sich z. B. bei der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff im Katalysator besonders wertvolle, über 100° schmelzende Paraffinsorten ansammeln, die zweckmäßigerweise in einem besonderen Extraktionsapparat extrahiert werden. Auch kann bei dieser Arbeitsweise der Kontakt in einem speziell gebauten Reduktionsofen unter optimalen Bedingungen, z. B. bei 400° reduziert und dann leicht wieder in die große Apparatur eingefüllt werden.

- 15 Zu den katalytischen Reaktionen, welche nach dem vorliegenden Verfahren ausgeführt werden können, gehören weiterhin die Herstellung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff oder aus Kohlensäure und Wasserstoff oder auch beispielsweise die Hydrierung von Äthylen und von Acetylen, ferner die Entgiftung des Leuchtgases durch Hydrierung des Kohlenoxydes. Außerdem kommen, Oxydationsreaktionen in Frage, soweit solche sich bei so niedrigen Temperaturen ausführen lassen 20 daß zur Abführung der Reaktionswärme zirkulierendes Öl benutzt werden kann. Als Katalysatoren können die bei Hydrierungen bzw. Oxydationen üblichen, beispielsweise eisen-nickel-kobalthaltige Katalysatoren bzw. mangan- und eisenhaltige Katalysatoren verwendet werden. Sie werden zweckmäßigerweise in stückiger Form oder zu Pastillen gepreßt oder auf Trägern aufgetragen zur Anwendung gebracht.

PATENT-ANSPRUCH:

- 25 Vorrichtung zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen, bei welchen die Temperatur durch ein flüssiges Umlaufmedium geregelt wird, welches durch Rohre fließt, zwischen welchen sich die Katalysatormasse befindet, dadurch gekennzeichnet, daß in der Vorrichtung eine Anzahl gegebenenfalls mit Rippen versehener und an den von Druck beanspruchten Stellen verstärkter waagrecht liegender Rohre zur Aufnahme des Umlaufmediums angeordnet sind, deren kreisrunde Enden in zwei senkrecht 30 stehende Kammern münden, wobei die Rohre einen solchen Querschnitt aufweisen, daß durch die räumliche Anordnung derselben die Katalysatormasse einerseits in Schichten von überall möglichst gleicher Dicke unterteilt ist, vornehmlich in solchen, in denen alle Katalysatorteilchen sich in weniger als 10 mm Abstand von irgendeiner Kühlraumwand befinden, und anderseits ihrer Einfüllung und Entleerung keine Hindernisse entgegengesetzt sind.

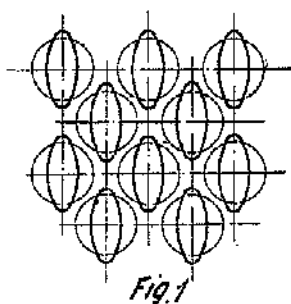


Fig. 1

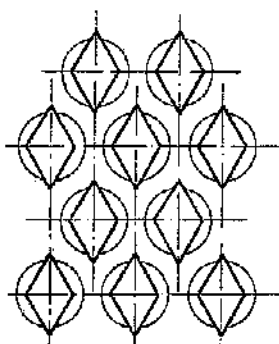


Fig. 2

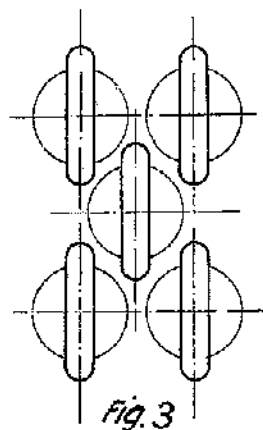


Fig. 3

