



DEUTSCHES REICH
 REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
 PATENTSCHRIFT NR. 158770

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT IN OBERHAUSEN-HOLTEN.

Verfahren zur Durchführung der Benzinsynthese.

Angemeldet am 31. Mai 1937; zuerkannte Priorität: Patentsprüche 1 und 2 vom 5. Oktober 1936, Patentanspruch 3 vom 10. Juni 1936 (Anmeldungen im Deutschen Reiche).

Beginn der Patentdauer: 15. November 1939.

Es ist bekannt, daß die Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Reduktion von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff eine äußerst wärmeempfindliche Reaktion darstellt, so daß man zur Durchführung dieser Synthese besondere Wärmeaustauschvorrichtungen benötigt [vergleiche Brennstoffchemie, 11, 68 (1930)]. So werden z. B. [siehe Brennstoffchemie, Band 13, 466, insbesondere Fig. 8 (1930)] Kontaktöfen benutzt, die aus einem System von parallelen, in engen Abständen angeordneten Blechtafeln bestehen, durch die in senkrechter Richtung zu den Blechtafeln parallel verlaufende neben- und untereinander angeordnete Rohre hindurchgezogen werden. Um die bei der Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches auftretende Reaktionswärme abzuführen, wird durch die Rohre ein Kühlmittel, z. B. unter Druck stehendes Wasser oder Öl, geleitet [vergleiche Brennstoffchemie, 11, 69 (1930)]. Auf diese Weise wird an sich eine gute Kühlwirkung erzielt, jedoch lassen sich kleine Temperaturschwankungen innerhalb des Ofens nicht ganz ausschließen, da durch die umgepumpte Kühlflüssigkeit nicht nur an den heißeren, sondern auch an den kühleren Stellen des Kontaktöfens Wärme abgeführt wird, an denen z. B. infolge der geringeren Wirksamkeit des Katalysators geringere Wärmemengen frei werden. Den gleichen Nachteil weist die in der französischen Patentschrift Nr. 784885 beschriebene Vorrichtung auf, da man infolge der abzuführenden großen Wärmemengen das Kühlmittel mittels Pumpen durch die Kühlrohre zirkulieren ließ. Nach Fig. 8 besteht diese Vorrichtung aus einem System von profilierten Kühlrohren, deren kreisrunde Rohrenden beiderseits in eine Endplatte eingelassen sind, an die sich Behälter für die Aufnahme des Kühlmittels schließen, u. zw. enden, wie die Fig. 7 erkennen läßt, jeweils die in derselben vertikalen Reihe liegenden Rohre beiderseits in je einen gemeinsamen Sammelraum für das zu- bzw. abzuführende Kühlmittel.

Es wurde nun erkannt, daß es trotz der abzuführenden großen Wärmemengen möglich ist, das Kühlwasser ohne mechanische Pumparbeit lediglich infolge der eintretenden Temperaturerhöhung des Kühlwassers nach dem sogenannten Thermosyphonprinzip durch die Kühlrohre strömen zu lassen.

Nach dem Verfahren der Erfindung münden die Enden der Kühlrohre jeweils in einen für alle Rohre gemeinsamen Wasserkasten, der mit einem Dampfkessel in Verbindung steht. Das vom Dampfkessel kommende Kühlwasser tritt in den einen Wasserkessel ein und fließt nach dem Durchgang durch die Kühlrohre aus dem am andern Ende der Kühlrohre angeordneten Wasserkasten wieder zu dem höher liegenden Dampfkessel ab.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Kühlwasser nur in dem Maße in die einzelnen Kühlrohre eintritt, wie das in den Rohren durch Aufnahme der Reaktionswärme erwärmte Wasser zum Dampfkessel hochsteigen kann. Zum Dampfkessel kann es aber nur zurückgelangen, wenn es eine Temperatur angenommen hat, die über der im Dampfkessel herrschenden Temperatur liegt. Dieser Vorteil wirkt sich ganz besonders beim Anfahren der Apparatur aus. Da die Kontaktmasse möglicherweise nicht gleichmäßig bei allen Temperaturen anspricht, würde bei fortlaufendem Wärmeentzug mittelst einer umgepumpten Kühlflüssigkeit die Kontaktmasse an Stellen mit geringerer Wärmeentwicklung gar nicht auf die erforderliche Reaktionstemperatur erhitzt werden, so daß auch nicht im erforderlichen Ausmaße eine katalytische Wirksamkeit ausgelöst wird. Dadurch, daß gemäß der vorliegenden Erfindung der Kühlwasserdurchfluß durch ein jedes Rohr automatisch durch die Menge der örtlich auftretenden Reaktionswärme geregelt wird, wird die entstehende Wärme an den kälteren Stellen aufgespeichert, bis auch diese die Reaktionstemperatur angenommen haben. Eine

schädliche Unterkühlung, wie sie beim Durchfluß einer bestimmten konstanten Wassermenge durch ein jedes Rohr unter Umständen bisher auftreten konnte, ist somit völlig ausgeschlossen. Die durch die automatische Regelung der durchfließenden Wassermenge erzielte bessere Temperaturkonstanz innerhalb des gesamten Kontaktofens wirkt sich naturgemäß günstig auf die erzielte Ausbeute aus, so daß eine nicht unerhebliche Leistungssteigerung der Kontaktöfen erzielt wird. Als weiterer Vorteil sind auch wesentliche apparative Vereinfachungen der zur Durchführung dieses Verfahrens benutzten Wärmeaustauschvorrichtung anzusehen, insofern als eine besondere mechanische Vorrichtung zum Durchpumpen des Kühlmediums völlig entbehrlich ist.

Die Erfindung sei an Hand der beigegebenen Zeichnungen beispielsweise erläutert:

10 In der Fig. 1 stellt *A* einen Reaktionsofen dar, der von einer großen Anzahl Rohre *B*, von denen der Einfachheit halber in der Abbildung nur einige gezeichnet sind, durchgezogen ist. Die Rohre *B* sind an den Enden in gemeinsame Endplatten *C*₁ und *C*₂ eingewalzt. An den Endplatten *C*₁ und *C*₂ ist je ein Sammelraum *D*₁ und *D*₂ für das ein- und austretende Kühlmittel angeschlossen, welches vom Dampfkessel *E* aus durch die Leitung *F* zum Sammelraum *D*₁ für das Kühlmittel abfließt und aus
15 dem Sammelraum *D*₂ über die Leitung *G* zum Dampfkessel *E* zurückgelangt.

An Stelle eines einzigen Sammelraumes für das Kühlmittel, in den die gesamten Rohre *B* einmünden, kann auch, wie die Fig. 2 im Grundriß zeigt, ein beispielsweise aus Vierkantrohren gebildetes System von Kühlmittelsammelkästen *H* angewendet werden, in dessen einzelne Sammelkästen *H* jeweils nur ein Teil der Rohre *B* einmünden und die durch kurze Verteilerleitungen *J* mit den Sammelrohren *K*₁ und *K*₂ verbunden sind, die ihrerseits an die zu dem Dampfkessel *E* führenden Leitungen *F* und *G* angeschlossen sind.

Die Wirkungsweise der erfindungsgemäßen Wärmeaustauschvorrichtung ist folgende: Das beispielsweise angewendete Kühlwasser tritt in die Wasserkammer *D*₁ von unten her ein, strömt durch die Kühlwasserrohre *B* und gelangt in die an den Rohrenden angeordnete zweite gemeinsame Wasserkammer *D*₂, verläßt diese am oberen Ende und tritt in eine zu einem Dampfkessel *E* führende Rohrleitung *G* ein. Die Kontaktmasse ist zwischen den Rohren *B* angeordnet. Das unter Druck stehende Wasser erwärmt sich in den Rohren *B* entsprechend der in der Kontaktmasse örtlich auftretenden Wärmemenge, steigt in den Wasserkasten *D*₂ und in der zum Dampfkessel *E* führenden Leitung *G* infolge des geringeren spezifischen Gewichtes des heißeren Wassers hoch und verdampft in dem Dampfkessel *E* im Ausmaße der aufgenommenen Wärmemenge und des eingestellten Dampfdruckes. Entsprechend der durch Dampfbildung verbrauchten Wassermenge wird in den Dampfkessel *E* eine entsprechende Menge Frischwasser bei *L* eingespritzt. Durch automatische Druckeinstellung im Dampfkessel *E* wird das nicht zur Verdampfung kommende Wasser stets auf einer konstanten Temperatur gehalten, die der benötigten Umsetzungstemperatur im Kontaktapparat entspricht. Dieses, gegenüber
50 dem zum Dampfkessel hochsteigenden Wasser, kühlere Wasser des Dampfkessels fließt durch eine zweite Leitung *F* zu dem Kontaktofen *A* zurück und tritt wieder von unten her in den ersten Wasserkasten *D*₁ ein. Auf diese Weise wird durch eine einfache Thermosyphonwirkung der Wasserumlauf automatisch bewirkt.

Es ist überraschend, daß es trotz des geringen Temperaturunterschiedes, der zwischen dem
40 Wasser im Dampfkessel und dem Kühlwasser in den Rohren im Hinblick auf eine gleichmäßige Einregulierung der Temperatur im Reaktionsraum bestehen muß, möglich ist, den Wasserumlauf ohne Anwendung von Pumpen zu bewerkstelligen. Die schon einleitend angegebene apparative Vereinfachung besteht vor allem darin, daß die Rohre unmittelbar in die Wasserkästen münden und nicht außerhalb des Ofens durch einzelne Rohrkrümmer zu einem System von Rohrstrahlen verbunden
45 werden müssen, um das Wasser in den in einer gleichen Höhenlage liegenden Rohren durch den Kontaktapparat hin und her zu führen. Das anmeldungsgemäße Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß für jeden Kontaktofen nur je eine Zu- und Ableitung für das Kühlwasser erforderlich ist, während bei der bisherigen Konstruktion Verteilerleitungen zu den einzelnen Rohrstrahlen erforderlich waren. Bei der erfindungsgemäßen Anordnung ist es ferner möglich, beim Undichtwerden von Rohren durch
50 Öffnen der Wasserkammern an jedes einzelne Rohr zu gelangen und dies durch Einziehen eines Futterrohres wieder abzudichten, während bei der bisher verwendeten Konstruktion jeweils die gesamten zu einer Rohrstrahlange gehörenden Rohrkrümmer abgeschnitten werden mußten, um die einzelnen Rohre auf Undichtheit prüfen zu können. Durch diese apparative Vereinfachung wird zugleich ein einfacherer und sicherer Betrieb erzielt.

55 Es hat sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Kontaktöfen in schräger Lage anzuordnen, so daß das in den Rohren sich erwärmende Kühlmittel zu dem an der Austrittsseite der Rohre liegenden Sammelkästen hochsteigen kann. Hiedurch wird die Thermosyphonwirkung begünstigt und zugleich in den Rohren die Ausbildung von Dampfpolstern, die eine verminderte Abgabe der Reaktionswärme an das Kühlmedium hervorrufen würde, vermieden, da die entstehenden Dampfblasen durch die schräge
60 Lage der Rohre unmittelbar zu dem an der Austrittsseite der Rohre gelegenen Sammelkasten hochsteigen.

Ferner ist es von Vorteil, mehrere Kontaktöfen an einen gemeinsamen Dampfkessel anzuschließen, wie es in der Fig. 3 dargestellt ist. Außerdem werden die Dampfkessel unter sich zum Zwecke des Druck-

ausgleichs miteinander verbunden. Diese Kühlweise hat gegenüber der bisherigen Arbeitsweise den großen Vorteil, daß unabhängig von der in dem einzelnen Ofen entwickelten Wärme alle Kontaktöfen auf gleiche Reaktionstemperatur gehalten werden. Die dadurch erzielte größere Gleichförmigkeit der Reaktionstemperatur wirkt sich besonders vorteilhaft auf die erzielbare Ausbeute an flüssigen Kohlenwasserstoffen aus, die bei der bekanntlich außerordentlich temperaturempfindlichen Reaktion schon durch kleine Temperaturschwankungen ungünstig beeinflusst wird.

Die verfahrensgemäße Schaltung der Kontaktöfen hat den weiteren Vorteil, daß gleichzeitig während der Synthese ein Kontaktofen, dessen Katalysator in seiner Wirksamkeit nachgelassen hat oder schon regeneriert werden soll, bevor eine solche schädliche Ausbeuteverringering eingetreten ist, bei der Synthesetemperatur regeneriert werden kann, ohne daß eine besondere Wärmezufuhr notwendig ist, da die in den andern Syntheseföfen erzeugte Reaktionswärme völlig ausreichend ist, um den Ofen, dessen Katalysator regeneriert werden soll, auf Synthesetemperatur zu erhalten. Da die Kontaktöfen an ein und demselben Dampfkessel angeschlossen bzw. die zu je einer Kontaktöfenbatterie gehörenden Dampfkessel miteinander verbunden sind und der Dampfdruck an einer einzigen zentralen Stelle einreguliert wird, ist eine besondere Einregulierung der Druckwasserführung bei dem zu regenerierenden Ofen nicht erforderlich. Dies hat den großen Vorteil, daß die Betriebsführung und Überwachung außerordentlich vereinfacht ist.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Durchführung der Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter Verwendung eines festen Katalysators und einer geeigneten Wärmeaustauschvorrichtung, die aus einem von einem Kühlmittel durchflossenen und in einem gasdichten Gehäuse untergebrachten Rohrsystem besteht, dessen Rohrenden beiderseits je in einen für alle Rohre gemeinsamen Sammelbehälter für das zu- und abzuführende Kühlmittel münden, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserumlauf lediglich durch die Erwärmung des Kühlwassers in den Kühlrohren bewirkt wird, indem die als Sammelbehälter für das Kühlmittel dienenden Wasserkästen bzw. Wasserkastensysteme mit einem Dampfkessel in Verbindung stehen, aus dem das Kühlwasser dem einen Wasserkasten bzw. Wasserkastensystem zugeführt wird, worauf das Kühlmittel im Ausmaße seiner Selbsterwärmung durch Aufnahme der Reaktionswärme und der damit verbundenen Änderung des spezifischen Gewichtes zu dem auf der Endseite der Kühlrohre gelegenen Wasserkasten bzw. Wasserkastensystem hinfließt, aus dem es dann in den Dampfkessel zurückgeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktöfen in schräger Lage angeordnet werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß je zwei oder mehrere Kontaktöfen an einen gemeinsamen Druckkessel angeschlossen sind, während die Dampfkessel unter sich zum Zwecke des Druckausgleiches ebenfalls miteinander verbunden sind.

