

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

693

№ 672 731

KLASSE 120 GRUPPE 103

St 51786 IVd/120

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr*)

Verfahren zur katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds zu mehrgliedrigen
Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. Februar 1934 ab

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Februar 1939

Für die Durchführung katalytischer Gasreaktionen unter Verwendung von strömendem Öl zur Einhaltung der Temperatur sind bekanntlich Apparaturen erforderlich, welche die Kontaktmasse gleichmäßig durch die Ölströme unterteilen, dabei aber vollkommen öldicht sind und gleichzeitig eine leichte Ein- und Ausfüllbarkeit 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 Schichten unterteilt wird, deren Dicke aus betrieblichen Gründen nur innerhalb weniger Millimeter schwanken darf, z. B. zwischen 10 und 15 mm. Es hat sich herausgestellt, daß gerade diese unerläßliche Bedingung, nämlich die genaueste Einhaltung der Schichtdicke bei sehr dünnen, aber ausgedehnten Schichten, zusammen mit der erforderlichen Öldichtigkeit der großtechnischen Ausführung bisher bekannter Vorschläge besondere Schwierigkeiten entgegenstellt, z. B. bei der Unterbringung des Katalysators in ölgefüllten, taschenförmigen Hohlräumen. Diese

Schwierigkeiten treten nicht auf, wie wir gefunden haben, wenn man zum Aufbau der Apparate Profiltröhre verwendet.

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 Öl innerhalb der Röhre und die Katalysatormasse außerhalb derselben, also zwischen den Röhren befinden soll.

Es sind ferner Wärmeaustauschvorrichtungen bekannt, die aus einem System gegeneinander versetzter oder parallel nebeneinander liegender flacher Profiltröhre von beispielsweise elliptischem Querschnitt bestehen, die außerdem mit aus rechteckigen Blechtafeln gebildeten Rippen versehen sind, um den Wärmeübergang zu verbessern. Diese Vorrichtungen sind jedoch nicht zur Durchführung katalytischer Gasreaktionen verwandt worden.

Man hat auch schon vorgeschlagen, die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds in einem Rippen-Rohr-Apparat vorzunehmen, der aus einem System waagrecht über- und

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Franz Fischer und Dr. Otto Roelen in Mülheim, Ruhr.

nebeneinanderliegender runder Rohre besteht, in engen Abständen mit quadratischen Rippen versehen sind. Bei dieser bekannten Vorrichtung fließt das als Kühlmittel verwendete Öl durch die Rohre, während der Katalysator sich zwischen den Rippen befindet.

Diese aus runden Rohren gebildeten Apparate haben den Nachteil, daß zwischen den runden Rohren bei der Füllung des Apparates mit der Katalysatormasse nur Kontaktschichten von sehr ungleicher und wechselnder Dicke entstehen können. Dieses ist nicht der Fall, wenn man statt kreisrunder Rohre flache Profiliröhre anwendet.

Die Erfindung wird darin erblickt, daß aus der Fülle der an sich bekannten Wärmeaustauschvorrichtungen eine bestimmte Vorrichtung ausgewählt wurde, die den besonderen Bedingungen bei der Reduktion des Kohlenoxyds zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen genügt. Bei dieser katalytischen Reaktion liegen insofern besondere Bedingungen vor, als sie in einem besonders hohen Maße temperaturempfindlich ist. Bei der technischen Durchführung der Benzinsynthese bereitet es die größten Schwierigkeiten, die Reaktionstemperatur im gesamten Ofen in dem erforderlichen Ausmaße konstant zu halten. Die zulässige Temperaturdifferenz beträgt weniger als 2°, und der Reaktionsverlauf wird schon bei einer geringfügigen Temperaturerhöhung völlig verändert, indem an Stelle mehrgliedriger aliphatischer Kohlenwasserstoffe alsdann vorwiegend oder ausschließlich Methan gebildet wird. Die erforderliche weitgehende Temperaturkonstanz wird durch die Anwendung eines aus flachen Profiliröhren bestehenden Röhrensystems erreicht. Die in den Apparat eingefüllte Katalysatormasse bildet Schichten von weitgehend gleicher und geringer Dicke von z. B. 10 bis 15 mm, wodurch eine genügend schnelle Wärmeabfuhr aus der Katalysatormasse zu den Kühlrohren hin ermöglicht wird. Um den großtechnischen Anforderungen zu genügen, muß der Kontaktapparat ferner so beschaffen sein, daß das Ein- und Ausfüllen der Katalysatormasse keine Schwierigkeiten bereitet. Alle diese Erfordernisse werden bei der Anwendung der an sich bekannten, aus flachen Profiliröhren bestehenden Vorrichtung erfüllt.

Als flache Profiliröhre können (z. B. nahtlos gezogene) Stahlrohre mit elliptischem, rechteckigem, rhombischem oder ähnlichem flachem Querschnitt angewandt werden, die parallel nebeneinander, und zwar zweckmäßig jeweils um eine Durchmesserlänge gegeneinander versetzt angeordnet werden.

Dies veranschaulichen die Abb. 1, 2, und 3. Die Abb. 4 und 5 zeigen ein Beispiel für den Aufbau eines vollständigen Apparates aus

flachen Rohren. Die entstehenden Zwischenräume geben 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 Abmessung der Querschnitte sowie der Rohrabstände können die Bedingungen der Benzinsynthese hinsichtlich genügend geringer und gleichmäßiger Schichtdicke von 10 bis 15 mm leicht erfüllt werden. Die Profiliröhre können in bekannter Weise in Rohrböden eingewalzt werden, nachdem zuvor ein kurzes Stück der Rohrenden kreisrund aufgeweitet worden ist.

Der besondere Zweck der hier besprochenen Apparaturen, nämlich die Herstellung gleichmäßiger Katalysatorschichten von so geringer Dicke, wie z. B. 10 bis 15 mm, läßt sich nur erreichen, wenn die kreisrunden Enden der Rohre mehr oder weniger in die Lücken der beiden jeweils benachbarten Rohre eingerückt werden. Dies läßt sich ohne Schwierigkeit verwirklichen, wenn alle Rohre eines Systems in je einen gemeinsamen Rohrboden auf jeder Seite eingewalzt werden, wobei der Abstand von Rohrwand zu Rohrwand zweckmäßig weniger als 20 mm beträgt.

Diese Ausführungsform hat besondere Vorteile. Ordnet man die Profiliröhre 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 Rohre, die Rohrböden und die sehr betriebssicheren Einwalzstellen vollkommen ödicht abgeschlossen, ohne die Unsicherheit von Schweißnähten. Schließlich bewirkt die starre Verbindung vieler, nebeneinander befestigter Rohre mit den Rohrböden eine fast millimetergenaue Sicherung der Lage der einzelnen Rohre 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 Abb. 6 und 7 zeigen das Schema eines Kontaktapparates, bei welchem die Profiliröhre *A* auf jeder Seite in einen 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 Rohre *A* in die Austrittskammer *G*, welche es bei *H* verläßt. *I* stellt einen Zwischenboden zur besseren Sicherung der Lage der Rohre dar. Die Kontaktmasse *K* erfüllt den Raum zwischen den Rohren *A*.

PATENTANSPRUCH:

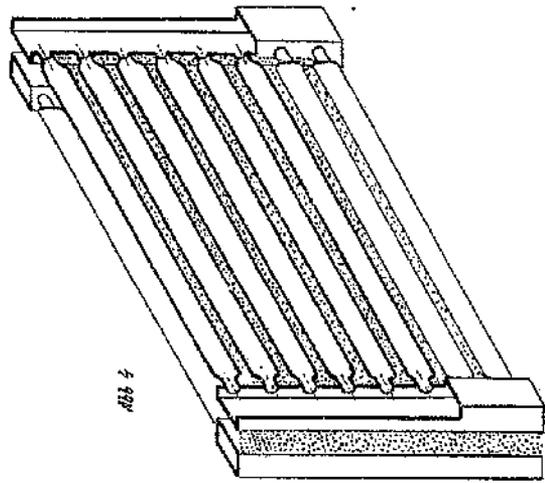
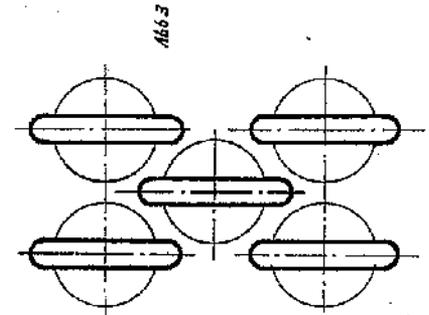
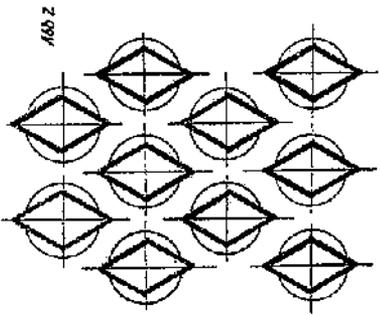
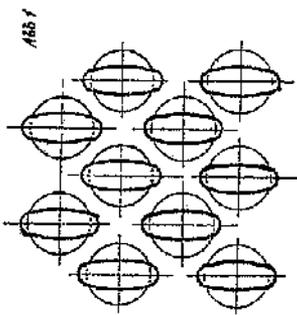
Verfahren zur katalytischen Reduktion
des Kohlenoxyds zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, wobei die Temperatur
5 mittels eines Systems von Öl durchflossener Röhre geregelt wird, zwischen denen
sich der Katalysator befindet, gekennzeichnet durch die Verwendung einer an
sich bekannten Wärmeaustauschvorrichtung, die aus einem System von waagrecht
10 über- und nebeneinanderliegenden Röhren von elliptischem, rechteckigem

oder rhombischem Profil besteht, deren
kleinster Querschnittsdurchmesser in
waagrechtlicher Richtung liegt, deren zweckmäßig
15 kreisrund ausgebildete Röhrenden in senkrecht stehende gemeinsame Röhren-
böden eingewalzt sind und die in annähernd gleichen und im Verhältnis zum
Querschnitt geringem Abstand voneinander
20 so angeordnet sind, daß die zwischen den Profilröhren befindliche Kontaktmasse
Schichten von überall annähernd gleicher
Dicke bildet.

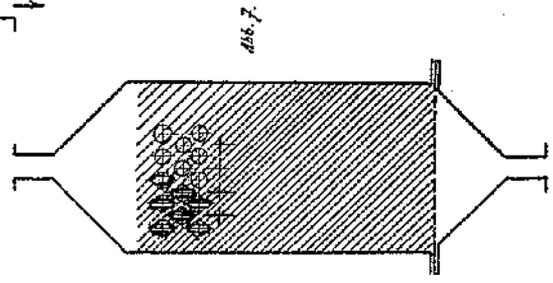
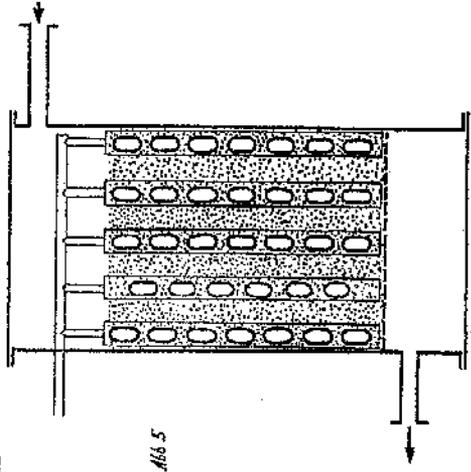
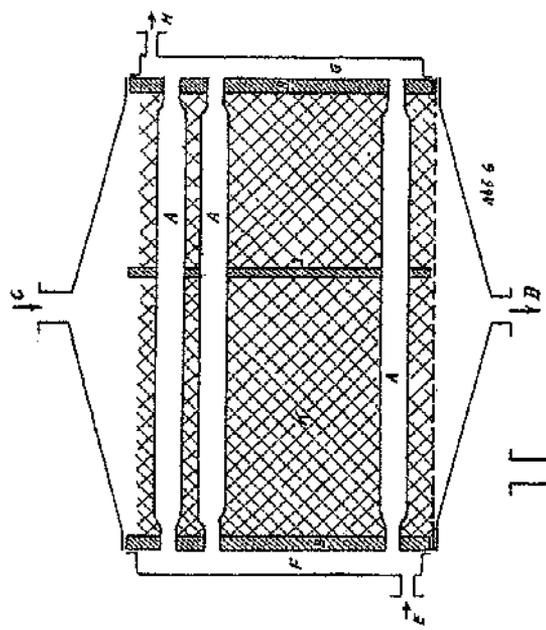
Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Deutsches Reich
Patentamt

Zu der Patentschrift 672731
Kl. 12b Gr. 10a



Zu der Patentschrift 672731
Kl. 12b Gr. 10a



Dr. med. J. J. Zöfel

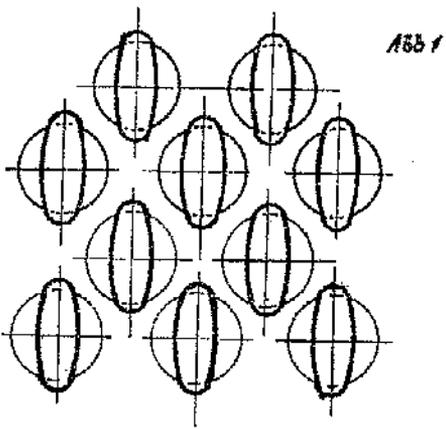


Abb 1

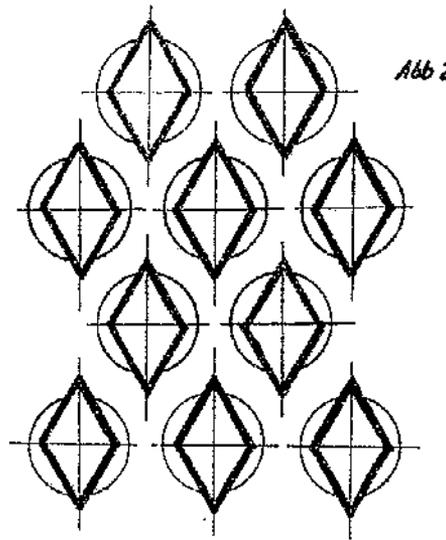


Abb 2

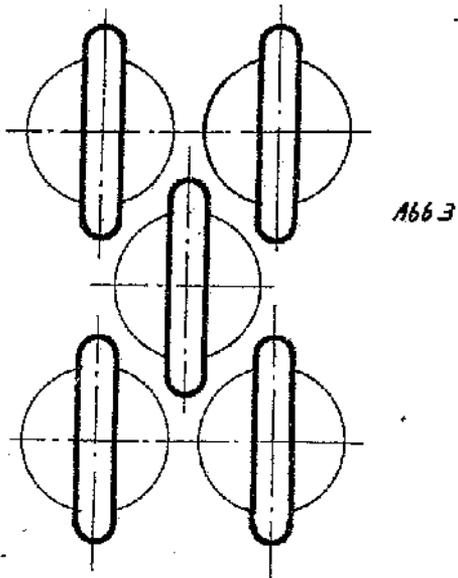


Abb 3

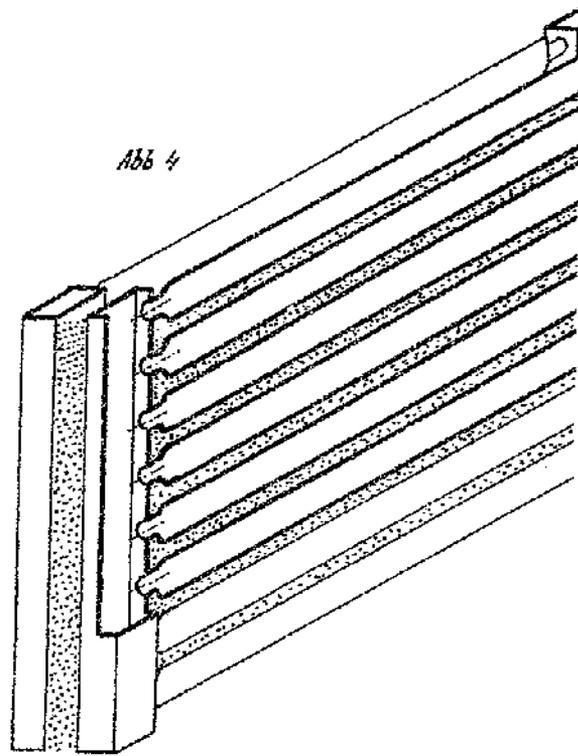


Abb 4

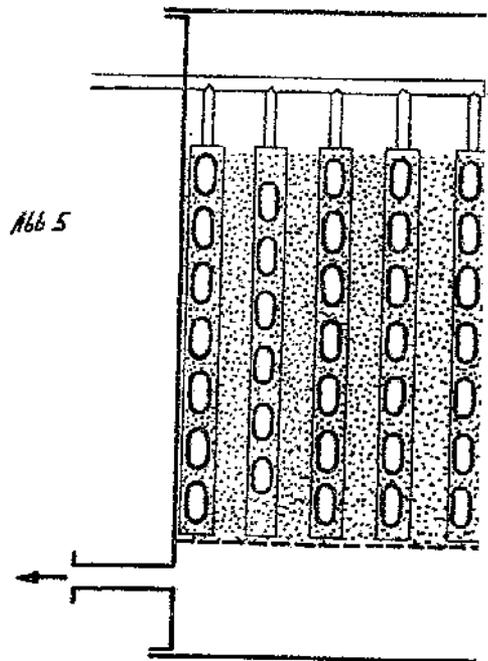
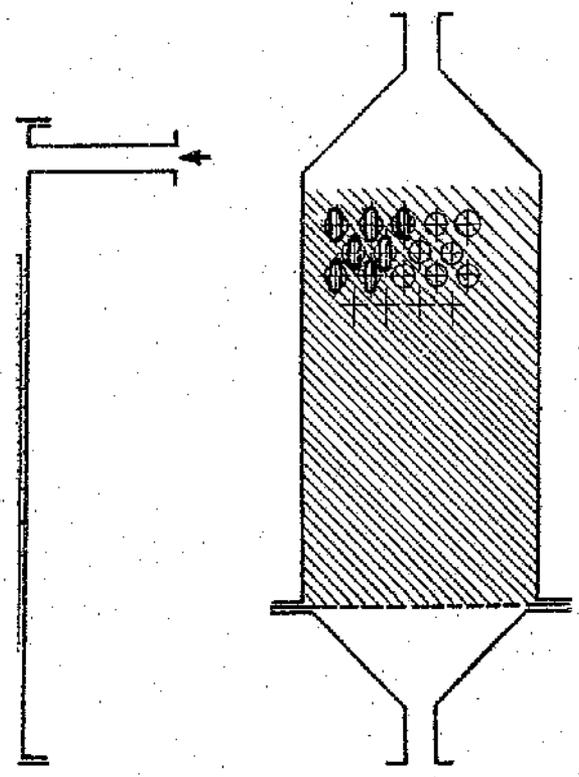
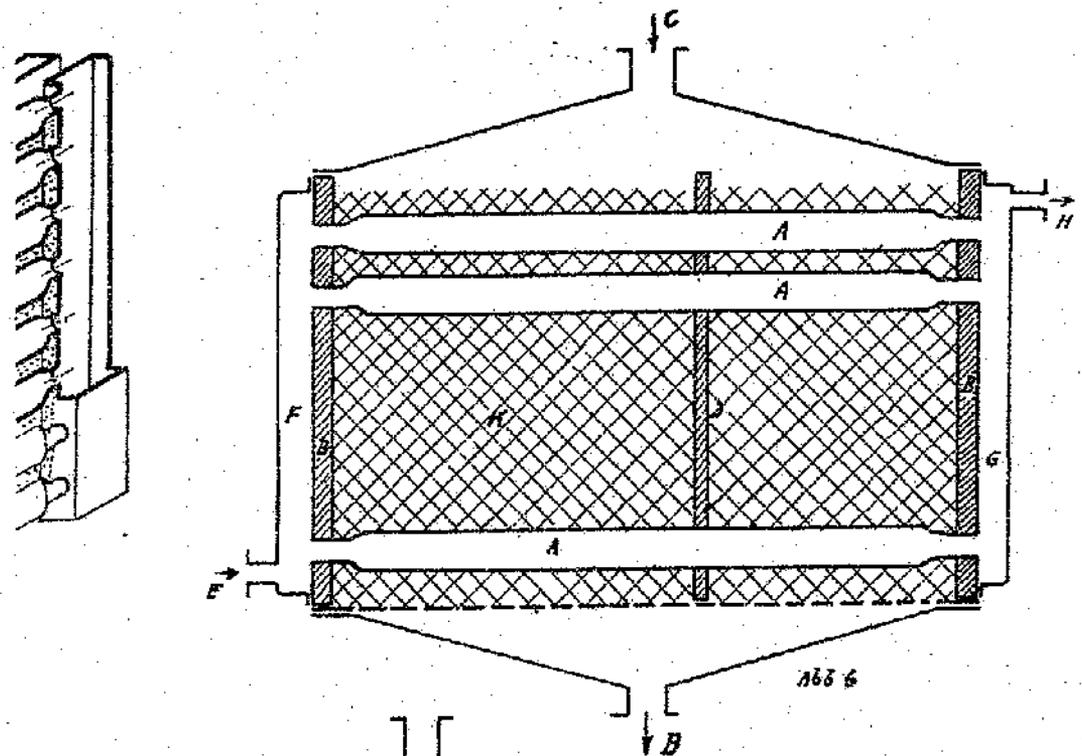


Abb 5

Zu der Patentschrift 672.731
Kl. 120 Gr. 103



12/100-2