

Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung.

Die gegenwärtige Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, in der die entstehende Reaktionswärme durch Übertragung an Flüssigkeiten abgegeben wird, die in einfachen oder mit Lamellen besetzten Rohren durch die Kontaktöfen hindurchgeleitet werden, hat eine Reihe von Nachteilen. Infolge der ausserordentlichen Temperaturempfindlichkeit der Reaktion muss für eine gleichmässige, verhältnismässig geringe Schichtdicke des Kontaktes gesorgt werden. Die Rohre müssen daher in geringem Abstand voneinander angebracht sein, so dass die Einfüllung und Entleerung des Kontaktes, besonders bei Lamellenöfen, sehr zeitraubend und umständlich ist. Trotz der sorgfältigen Ausbildung des Ofeninnern lässt sich der Idealfall der Aufrechterhaltung einer eindeutig bestimmten günstigen Temperatur nicht erreichen, sondern man muss sich in der Praxis damit begnügen, innerhalb eines für die Wärmeableitung im Kontaktraum erforderlichen Temperaturintervalles zu arbeiten. Die Herstellung einer gleichmässigen Kontaktschichtdicke und der notwendigen Kühlflächengrösse für ein schmales Temperaturintervall bedingt aber bei den erforderlichen Abmessungen in der Grosstechnik besondere konstruktive Schwierigkeiten.

Es besteht an sich die Möglichkeit, die Schwierigkeiten, die durch die Hindurchleitung von Flüssigkeiten in Rohren durch den Kontaktofen gegeben sind, dadurch zu überwinden, dass die Reaktionswärme bei der Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch Erwärmung des Gases aufgenommen wird. Die Unmöglichkeit der wirtschaftlichen Durchführung des Verfahrens auf diese Weise ergibt sich jedoch daraus, dass zur Aufnahme der Reaktionswärme viel zu grosse Gasmengen beigelegt werden müssten, um die Temperaturerhöhung innerhalb der erforderlich enger Grenzen zu halten.

Es wurde nun erkannt, dass eine technische Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung in grösstem Massstab unter Fortfall von Kühlrohren und der durch ihre Anwendung be-

dingten Unzulänglichkeiten möglich ist, wenn die Umsetzung in Gegenwart von zerstäubten Flüssigkeiten gleicher Temperatur derart durchgeführt wird, dass die Reaktionswärme unter Verdampfung der Flüssigkeiten bei Konstanthaltung der Temperatur aufgenommen wird. Da es bekanntlich ohne weiteres gelingt, Flüssigkeiten auf eine Tropfengrösse von einem geringeren Durchmesser als 0.01 mm zu zerstäuben, so stehen einer beliebigen Feinaufteilung der Flüssigkeit im Gas keine technischen Schwierigkeiten im Wege, so dass diese nach den Erfordernissen der Reaktion gewählt werden kann. Andererseits ist das Verfahren auch anwendbar, wenn z.B. die Aufteilung nur bis zu Tropfen von einem Durchmesser von 1 - 2 mm geht.

Das Reaktionsgas kann z.B. in einer dem Kontaktofen vorgeschalteten Apparatur mit feinzerstäubter Flüssigkeit und deren Dampf beladen werden, wobei die Zerstäubung so weitgehend bewirkt wird, dass das Gas die Flüssigkeit transportieren kann. Die Vermischung von Flüssigkeit und Dampf mit dem Reaktionsgas kann aber auch direkt vor dem Durchstreichen der Kontaktschicht in der konstruktiv erwünschten Richtung im Kontaktofen selbst erfolgen, wobei der Zerstäubungsgrad nach den Reaktionsbedingungen und der Gasströmungsrichtung gewählt werden kann.

Abbildung 1 zeigt eine Ausführungsweise, bei der ein bereits in vorgeschalteter Apparatur beladenes Gas im Kontaktofen selbst noch zusätzlich mit zerstäubter Flüssigkeit vermischt wird. Diese Verfahrensweise <sup>er-</sup>weist sich als besonders zweckmässig, wenn beispielsweise das Gas bei der gegebenen Strömungsgeschwindigkeit die zur Wärmebindung erforderliche Flüssigkeitsmenge nicht tragen kann. Hierbei kann dann die etwa im Oberteil des Umsetzungsgefässes zugesetzte Flüssigkeitsmenge unter Ausnutzung ihrer Bewegung infolge Eigenschwere dem Gasstrom beigemischt werden, wobei sie gegebenenfalls so wenig fein zerstäubt sein braucht, wie es für eine genügend trägheitslose Verdampfung und für ein Durchströmen der Hohlräume zwischen den Kontaktkörnern gerade noch zulässig ist, also beispielsweise bis zu einer Tropfengrösse von 1 - 2 mm Durchmesser.

In der Abbildung 1 bedeutet 1 die Zerstäubungskammer, der die zu zerstäubende Flüssigkeit durch Rohr 3 mit Düse 4 zugeführt wird. Das Synthesegas wird durch 5 und der Dampf der Einspritzflüssigkeit durch das gegenüberliegende Rohr zuge-

leitet. Das derart mit fein vernebelter Flüssigkeit und ihrem Dampf beladene Reaktionsgas tritt durch das Rohr 10 in den Kontaktofen 2, der im schraffierten Teil mit Kontaksubstanz beschickt ist. Diesem wird im oberen Teil durch Rohr 6 mit Verteiler 7 weitere Zerstäubungsflüssigkeit zugeführt. Das Restgas wird durch 8, die Reaktionsprodukte werden durch 9 abgeleitet.

Das Reaktionsgefäß braucht in seinem Umsetzungsteil einzig den Kontakt zu enthalten. Das Gas-Flüssigkeitgemisch kann beliebig weit mit dem Dampf der Flüssigkeit aufgesättigt sein. Das Verfahren kann in gleicher Weise unter geradem Durchgang wie unter Kreislaufführung des Synthesegases angewandt werden. Die Kohlenoxydhydrierung lässt sich unter Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens je nach Wahl der Flüssigkeit unter beliebigen Drucken durchführen.

Um einer unnötigen Vermehrung des Gasvolumens infolge der Verdampfung zu begegnen, ist es zweckmässig, den durch die Wärmeaufnahme entstandenen Dampf der Einspritzflüssigkeit unter mehrstufiger Durchführung der Reaktion jeweils bis auf ein gewünschtes Volumenverhältnis in geeigneter Weise abzuscheiden. Diese Abscheidung kann sowohl innerhalb des Reaktionsgefässes als auch ausserhalb desselben erfolgen.

Abbildung 2 zeigt beispielsweise eine Ausführungsform mit einer in den Ofen eingebauten Kondensationseinrichtung zum Niederschlagen der im Reaktionsraum verdampften Einspritzflüssigkeit und mit einer im Oberteil des Kondensationsraumes vorgesehenen Nobel-Neuaufladung für die nächste Stufe. Bei der durch die Abbildung erläuterten Ausführung geschieht die Niederschlagung in einem Röhrenkondensator, in dem das Gas die Röhren durchströmt und die Kondensationswärme zur Dampfgewinnung ausgenutzt werden kann. Es kann auch eine direkte Einspritzkondensation, etwa mit Raschigringen als Füllkörpern, vorgesehen werden.

Der Verfahrensgang in diesem Syntheseofen ist folgender: Das Gas-Dampf-Gemisch tritt in das Reaktionsgefäß, den vorgenannten Kontaktofen, bei a ein und wird hier je nach den Erfordernissen noch zusätzlich mit der bei b eintretenden und anschliessend zerstäubten Flüssigkeit beladen. Sodann durchströmt es, zweckmässig in senkrechter Richtung, den Kon-

taktraum unter Verdampfung der beigemengten Zerstäubungsflüssigkeit durch die Reaktionswärme. Es tritt dann bei d in umgekehrter Richtung in den Kondensator e ein und wird hier auf das gewünschte Mass von dem Dampf der Einspritzflüssigkeit befreit, zweckmässig nur so weit, dass die Temperatur des Gases nicht sinkt. Bei f wird es neu mit der zerstäubten Flüssigkeit beladen, so dass es unmittelbar von neuem der verfahrensgemässen Weiterverwendung zugeführt werden kann. Die gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffe tropfen aus dem Kontaktraum heraus und werden bei h abgeführt. Die niedergeschlagenen Dämpfe mit den in ihnen gelösten Produkten werden durch den Trichter bei d aufgefangen und bei i abgeführt.

Bei mehrstufiger Durchführung der Reaktion ergeben sich besondere Vorteile, wenn mit einer entsprechend der Kontraktion nach Kondensations- und Reaktionsablauf sinkenden Ofenzahl gearbeitet wird, so dass jeder Ofen angenähert gleichmässig belastet ist. In 4-stufigem Betrieb mit gleichem Umsatzverhältnis in jeder Stufe ergibt sich alsdann z.B. für ein gegebenes Synthesegas eine Ofenzahl von 8 : 4 : 2 : 1 in den einzelnen Stufen. Wird in diesem Fall mit einem Einsatz-Gemisch im Verhältnis von 1 Teil Synthesegas auf 1.5 Teile Sattedampf der feinverteilten Flüssigkeit gearbeitet, so erhält man die in Abbildung 3 dargestellten Ergebnisse. Hier stellen die Linien a, b, c, d die Volumenzunahme dar, die in einem 4-Stufenbetrieb durch Verdampfung der verfahrensgemäss beigegebenen, aufgeteilten Flüssigkeit durch die entwickelte Reaktionswärme erhalten wird, wenn der Flüssigkeitsdampfgehalt jeweilig auf das Teildruckverhältnis des Einsatzes in der 1. Stufe oder ein anderes gewünschtes Verhältnis c geregelt wird. Die Synthesegaszusammensetzung wird durch i ( Reaktionsteilnehmer ) und h ( ursprünglicher Inertgehalt ) wiedergegeben, während g den vorerwähnten Flüssigkeitsdampfgehalt des Einsatzgemisches darstellt. f ist der jeweils durch die Reaktionswärme aus den Nebeln gebildete Dampf. l ist die Endkurve bei Niederschlagung des Dampfes auf das Einsatzverhältnis oder ein anderes gewünschtes Mass bei unendlich vielen Stufen, k die korrigierte Endkurve unter Berücksichtigung des Reibungsverlustes beim Durchströmen der Reaktions- und Kondensationsräume. o entspricht den gasförmigen Produkten, soweit sie mit dem Dampf der Bei-

mischungsflüssigkeit identisch sind, also beispielsweise Reaktionswasserdampf, wenn Wasser die beigemengte Flüssigkeit ist.  $p$  ist =  $h$ , dem ursprünglichen Inertgehalt. Durch  $x$  sind die gebildeten gasförmigen Produkte dargestellt, die gegenüber dem Dampf und den Inerten mit ihrem Partialdruck wirksam sind.  $s$  gibt den erstrebten Volumenverlauf während der Reaktion wieder, während sich bei einstufiger Durchführung demgegenüber bei z.B. 90%iger Umsetzung die Linien  $a + e$  ergeben.

Während bei der bisherigen Durchführung der Kohlenoxydhydrierung die Aufnahme der Reaktionswärme durch teilweise Verdampfung der Kühlmittel in Kühlrohrsystemen erfolgte, wird bei der erfindungsgemässen Durchführung die Reaktionswärme durch Verdampfung der dem Reaktionsgas direkt beigemischten Flüssigkeitsteilchen aufgenommen. Es wird somit eine komplizierte Ausbildung des Kontaktofens unnötig. Abgesehen von dem Fortschritt, der durch die Benutzung bedeutend vereinfachter Kontaktofen erhalten wird, ergeben sich noch weitere wesentliche Vorteile. Die Umsetzung lässt sich nunmehr erstmalig praktisch bei einer genau festliegenden Temperatur durchführen, weil ein Temperaturgefälle im Kontaktraum für die Wärmeableitung nicht mehr erforderlich ist. Gleichzeitig wird die Einfüllung und Entleerung des Kontaktes ausserordentlich vereinfacht. Die Wahl der beizumengenden Flüssigkeit wird nach den geforderten Betriebsbedingungen getroffen.

#### Patentansprüche

1) Verfahren zur Durchführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Umsetzung in Gegenwart von zerstäubten Flüssigkeiten erfolgt und die entstehende Reaktionswärme bei annähernd konstanter Temperatur durch Verdampfen der Flüssigkeitsteilchen gebunden wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Umsetzung in mehreren Stufen vorgenommen wird, wobei jeweils, zweckmässig verbunden mit beliebig weitgehender Herausnahme der Reaktionsprodukte, die Dämpfe der verfahrensmässig beigemengten Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Mass abgeschieden werden.

3) Vorrichtung zur Durchführung der Verfahren nach Anspruch 1 und 2, bestehend aus einem Kontaktgefäß, das im Umsetzungsteil keine Kühlrohre aufweist und zweckmässig einen Kondensator enthalten kann, der vom Gas nach dem Austritt aus dem Umsetzungsteil vorteilhaft in senkrechter Richtung durchströmt wird, wobei die niedergeschlagenen Dämpfe getrennt aufgefangen werden können und das Gas nach dem Durchströmen des Kondensators unverändert abgeführt oder vorher mit zerstäubten Nebeln beladen werden kann.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

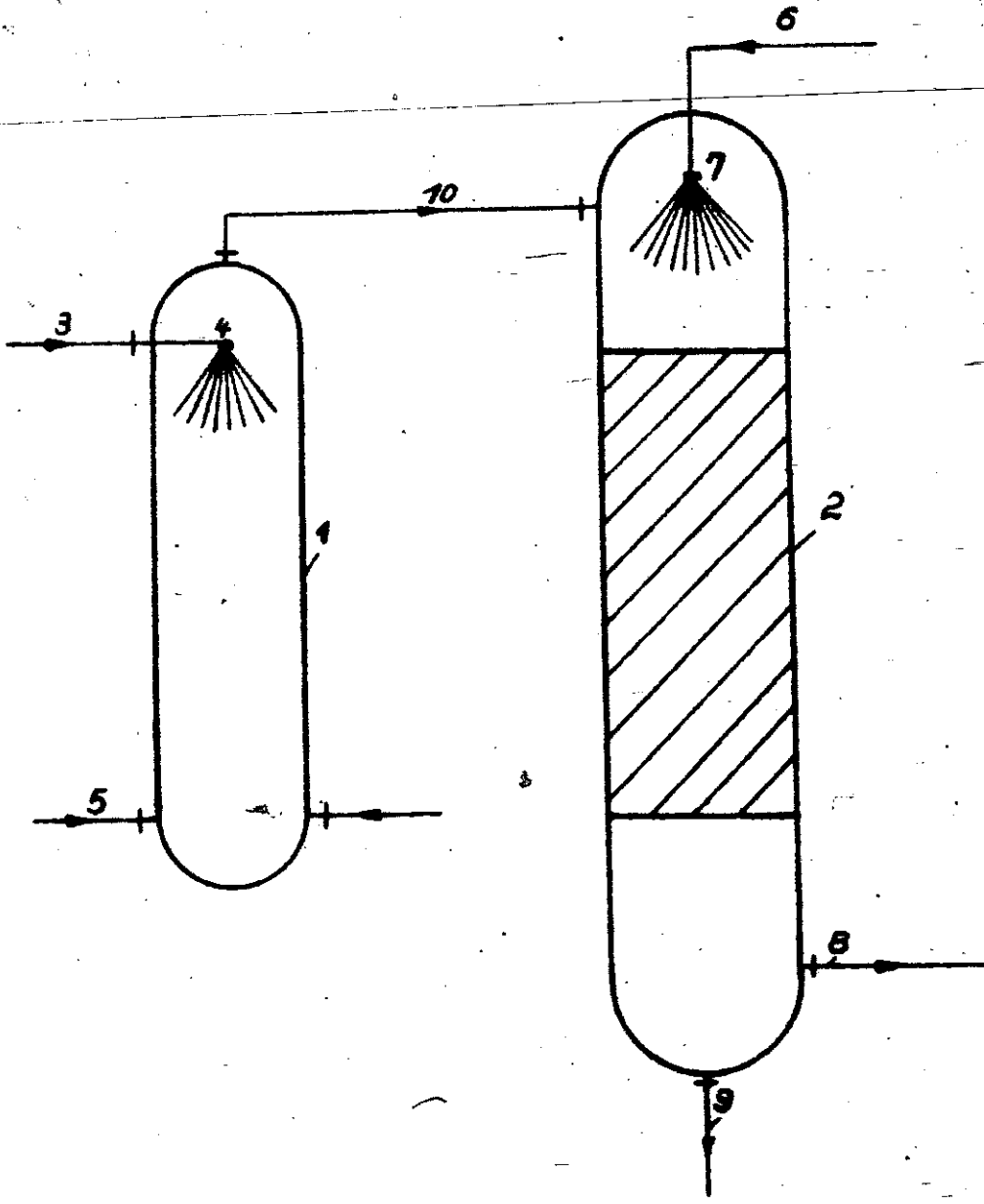


Abb. 1

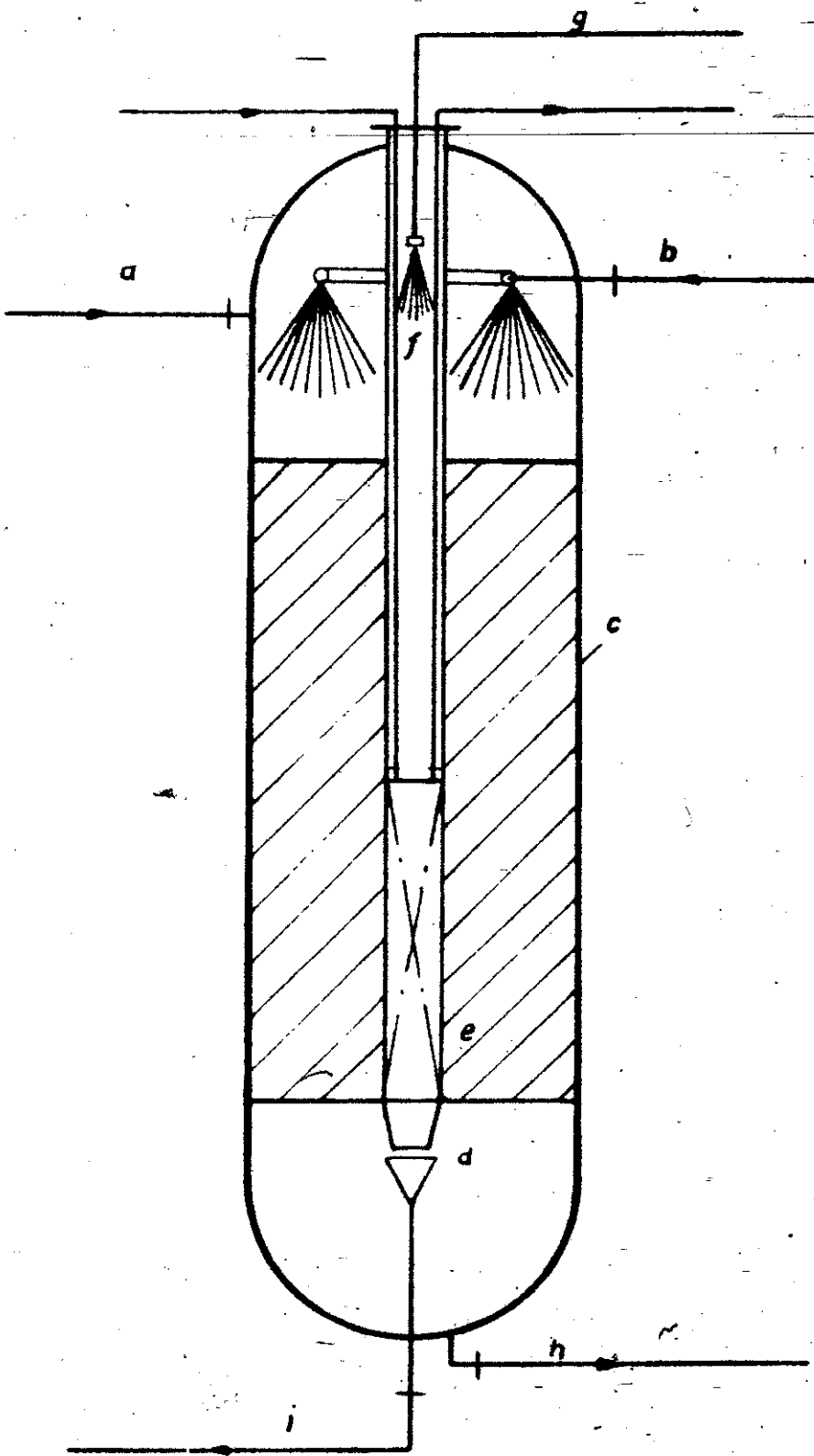


Abb. 2



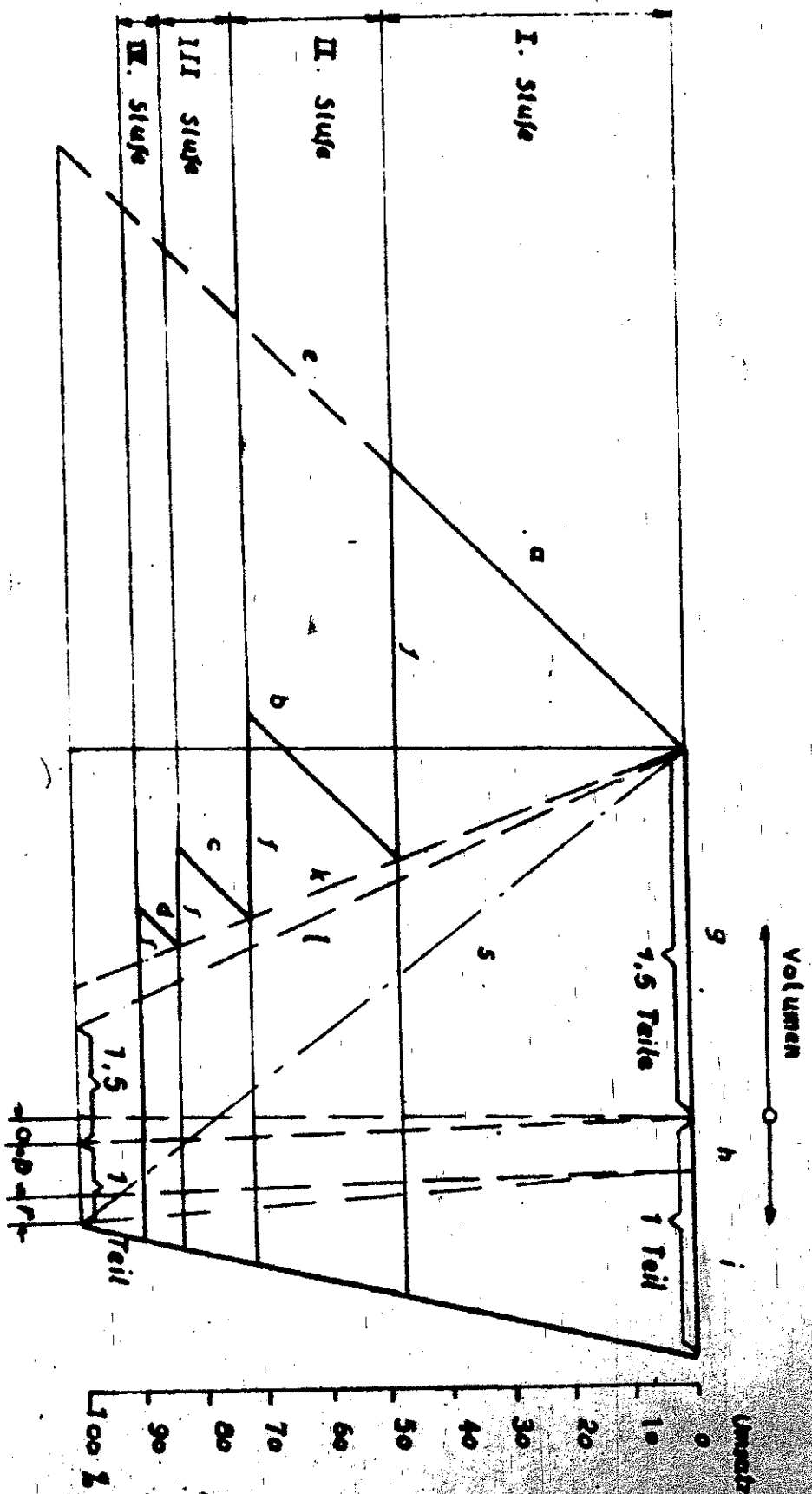


Abb. 3