



AUSGEGEBEN AM
26. JULI 1956

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 946 289

KLASSE 120 GRUPPE 103

INTERNAT. KLASSE C 07c ———

R 11760 IVb/120

Dr. Herbert Kölbel, Moers, und Dr. Paul Ackermann, Moers
sind als Erfinder genannt worden

Rheinpreussen Aktiengesellschaft für Bergbau und Chemie,
Homburg/Ndrh.

Vorrichtung für die Kohlenoxydhydrierung

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 27. Mai 1953 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 2. Februar 1956

Patenterteilung bekanntgemacht am 5. Juli 1956

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung für die katalytische Kohlenoxydhydrierung an in einem flüssigem Medium schwebend gehaltenen, fein verteilten Katalysatoren unter Benutzung eines
5 über den ganzen Querschnitt in Schächte eingeteilten Reaktionsapparats, bei dem der Sumpf unter den Schächten und die Gaszuführung besonders ausgestaltet werden.

Die Unterteilung des größten Teils der Länge,
10 einschließlich der oberen Begrenzungsfläche gegen den Gasraum, einer stehenden, d. h. nicht umlaufenden Flüssigkeitssäule mit einem Durchmesser von mehr als 30 cm, 100 cm oder darüber in voneinander getrennte Einzelsäulen mit gemeinsamem
15 Sumpf bei gemeinsamem oberem Gasraum verhin-

dert in solchen Vorrichtungen bei Gasdurchgang die Ausbildung von in der Hauptsache vertikal ausgerichteten Flüssigkeitskreislaufströmungen und hat zur Folge, daß selbst bei einem stündlichen Gasdurchgang von weniger als 30 Betriebslitern je cm²
20 Reaktionsraumquerschnitt die Gasverteilung nach Größe, Menge und Aufstiegs geschwindigkeit der Gasblasen über den ganzen Querschnitt des Reaktionsraums weitgehend ausgeglichen ist. Man hat es dabei als zweckmäßig angesehen, jeden einzelnen
25 Schacht, durch den die einzelne Flüssigkeitssäule gebildet wird, mit einer eigenen, gegebenenfalls sogar einzeln geregelten Gasmenge zu beschicken, die jeweils direkt in den Schacht oder zumindest senkrecht unter jedem Schacht in den gemeinsamen
30

Flüssigkeitssumpf eingeführt werden sollte. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit einer über den ganzen Reaktionsraumquerschnitt gleichmäßig verteilten Gaszuführung mit mindestens je einer Gasaustrittsöffnung je Schacht.

Es wurde nun gefunden, daß bei derartigen hohen, zylindrischen, in Schächte eingeteilten Reaktionsräumen auch dadurch eine gleichmäßige Gasverteilung innerhalb der Schächte erreicht wird, daß der Reaktionsraum unterhalb der Schächte verjüngt wird zu einer einzigen axial eintretenden Gaseintrittsöffnung, deren Abstand von der Unterkante des Schächtepaketes mindestens so groß oder größer ist als der Durchmesser des zylindrischen Reaktionsraumes.

Die Wirkung dieser Anordnung nach der Erfindung ist insofern überraschend, als bei zylindrischen Flüssigkeitssäulen von 30 cm Durchmesser an aufwärts selbst bei gleichmäßig über den ganzen Boden verteilter feinblasiger Gaseinführung sich starke, vertikal über die ganze Höhe der Säule erstreckende Flüssigkeitswalzen ausbilden, die eine gleichmäßige Verteilung der Gasblasen über den ganzen Querschnitt in jeder Höhe außer in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche verhindern. Bei zentraler Gaseinführung wird dieser innere Flüssigkeitsumlauf vermutlich noch begünstigt. Es hat sich dabei nun herausgestellt, daß bei schächteartiger Unterteilung der Flüssigkeitssäule der obere Umkehrpunkt der Flüssigkeitswalze nicht unterhalb der Unterkante des Schächtepaketes liegt. Hier ist dann ähnlich wie bei der Flüssigkeitsoberfläche die Gasverteilung über den Querschnitt fast gleichmäßig. Die regulierende Wirkung des in den Schächten sich ausbildenden Flüssigkeit-Gasblasenschwebesystems auf das hydrostatische Gleichgewicht an der Basis des Schächtepaketes hat zusätzlich eine praktisch gleichmäßige Gasverteilung auf alle Schächte zur Folge.

Die Form der Verjüngung des Reaktionsraumes unterhalb der Schächte nach der Erfindung kann verschiedenartig gehalten sein, beispielsweise konisch oder bauchig od. dgl., wie Abb. 1 oder 2 darstellt.

Der Abstand zwischen Gaseintrittsöffnung und Schächtepaketunterkante muß ein- bis mehrfach so groß sein wie der Reaktionsdurchmesser, damit der Gasstrahl durch die Flüssigkeitssäule genügend zerrissen wird. Es können auch Prallflächen über der Gaseintrittsöffnung angebracht werden. Als solche wirken aber im ausreichenden Maße die waagerechten Kühlmittel-Zuführungsrohre zum Kühlsystem, das zweckmäßigerweise so tief wie möglich unterhalb des Schächtepaketes verlängert ist, weil auch im Sumpf unterhalb des Schächtepaketes Reaktionswärme abgeführt werden muß.

Das Verhältnis der freien Querschnitte von Gaseintrittsdüse und Reaktionsraum in der Höhe des Zylinders kann im Reaktionsapparat nach der Erfindung zwischen etwa 1 : 10 und etwa 1 : 10 000 liegen in Abhängigkeit von der absoluten Größe des Reaktionsapparates und der vorgesehenen Querschnittsbelastung in Betriebsvolumeneinheiten Syn-

thesegas, bezogen auf den freien Reaktionsraumquerschnitt. Die praktische Querschnittsbelastung bei der Kohlenoxydhydrierung mit suspendierten Eisenkatalysatoren bei Synthesedrucken zwischen etwa 5 und 25 at liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 5 und 200 Betriebsliter Synthesegas in der Stunde, bezogen auf den cm^2 Reaktionsraumquerschnitt.

Das Verhältnis von Düsenquerschnitt zu Reaktionsraumquerschnitt wird im gesamten Bereich der Querschnittsbelastung so gewählt, daß die lineare Gasgeschwindigkeit in der Gaseintrittsöffnung (Düse) zwischen 2 und 400 m pro Sekunde, vorzugsweise zwischen 5 und 200 m pro Sekunde liegt. In Richtung vergrößerten Reaktionsraumdurchmessers wird zweckmäßig ein im Verhältnis zum Reaktionsraumquerschnitt kleinerer Düsenquerschnitt gewählt, wobei dementsprechend bei gleicher Synthesegasquerschnittsbelastung auch die lineare Gasdurchtrittsgeschwindigkeit erhöht ist. Wegen des gemäß der Erfindung entsprechend dem Durchmesser des Reaktionsraumes vergrößerten Abstandes zwischen Düse und Schächtepaket-Unterkante ist eine entsprechend vergrößerte Gasdurchtrittsgeschwindigkeit erwünscht, weil in diesem bis zu 5 m hohen Sumpf eine kräftige Turbulenz der Flüssigkeit aufrechterhalten werden muß.

Reaktionsräume von großem Durchmesser werden außerdem vorteilhaft auch in der Höhe entsprechend größer gehalten, beispielsweise 25 m Höhe bei 2,5 m Durchmesser. Zur Erzielung der gleichen Raumbelastung mit Synthesegas und, hieraus folgend, derselben Raumzeitausbeute an Reaktionsprodukten können derartige hohe Reaktionsräume mit größerer Querschnittsbelastung betrieben werden als niedrigere Reaktionsräume, ohne daß die Katalysatorbelastung bei gleicher Konzentration erhöht ist.

Durch Erhöhen der Querschnittsbelastung hat man es in der Hand, die Zone der Reaktion, die beispielsweise bei der Querschnittsbelastung von stündlich 10 Betriebsliter/ cm^2 nur etwa 2 m beträgt, gleichmäßig über die gesamte Höhe des Reaktionsraumes auseinanderzuziehen. Im selben Sinne begünstigend wirkt sich die Einhaltung eines Temperaturanstieges von unten nach oben mit relativ niedriger Temperatur im Ofensumpf aus, wie bereits vorgeschlagen worden ist.

Durch die nach der Erfindung den gesamten Inhalt des Sumpfes umfassende kräftige Umwälzbewegung des flüssigen Mediums wird der suspendierte Katalysator gleichmäßig auf den gesamten Sumpfinhalt verteilt, wodurch auch eine gleichmäßige Zuführung von Katalysator zu den einzelnen Schächten sichergestellt ist. Vor allem werden durch die Verjüngung des Ofenunterteiles nach der Erfindung die bewegungsarmen Toträume vermieden und damit Katalysatorabsetzungen verhindert.

An Stelle der konischen Verjüngungen wie in Abb. 1 kann auch eine der Flüssigkeitswalzenströmung angepaßte Verjüngung nach Art der Abb. 2 vorteilhaft Verwendung finden, wobei die Walzenbewegung wirksam unterstützt werden kann durch

Verlängerung der Düse, derart, daß sie in den Raum hineinragt.

Man kann auch der in den Reaktionsraum hinein verlängerten Düse konzentrisch Leitkörper für das flüssige Medium zuordnen, etwa nach der in Abb. 3 oder Abb. 4a bzw. 4b dargestellten Weise. Der ringförmige Leitkörper wird vorteilhaft so angeordnet, daß zwischen diesem und der Innenwand des Reaktionsbehälters sowie dem Gaseinführungsrohr ein freier Ringraum für das flüssige Medium gebildet wird, der zwischen Gaseinführungsrohr und Leitkörper sich nach oben verengt und etwa in der Höhe der Oberkante des Gaseinführungsrohres die größte Verengung aufweist.

Von diesem Punkt an kann der Leitkörper einen trichterartig sich erweiternden Aufsatz erhalten, wie beispielsweise nach Abb. 4a, 4b und 5, dessen Öffnungswinkel vorteilhaft zwischen 50 und 120° beträgt.

Mit dieser Anordnung wird durch den Gasstrom eine kräftige Saugwirkung ausgeübt, wodurch die Flüssigkeit mit vergrößerter Geschwindigkeit umgewälzt wird. Man erreicht damit einen weitgehend regelbaren Zwangsumlauf der Katalysatorsuspension. Da die hierfür erforderliche Energie ausschließlich durch das Synthesegas in das System eingebracht wird, hat man es in der Hand, durch erhöhte Gasgeschwindigkeit, wobei ein Druckabfall vor und hinter der Düse von der Größenordnung 0,2 bis 1 at oder darüber in Kauf genommen werden muß, die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsumlaufes so weit zu erhöhen, daß ein wesentlicher Teil des oberhalb der Düse mit der Flüssigkeit gemischten Gases mit dieser im Kreislauf an der Düse vorbeigeführt wird. Die Folge hiervon ist eine schon fast gleichmäßige Zerteilung des Gases zu kleinen Blasen in der Zone unterhalb der Schächte.

Die Gasverteilung nach der Erfindung kann entsprechend Abb. 5 weiterhin noch dadurch verbessert werden, daß die trichterförmige Verlängerung des Leitkörpers oben mit einer Lochplatte versehen ist, durch deren Öffnungen Gas und umlaufende Flüssigkeit gemeinsam hindurchgepreßt werden. Die Öffnungen in der Lochplatte können relativ weit gehalten werden; vorzugsweise haben sie mehr als 10 mm Durchmesser und kreisförmigen Querschnitt. Sie können gleichmäßig über die ganze Platte verteilt oder bevorzugt nach dem Rand hin angereichert sein. Die Summe der Querschnitte sämtlicher Öffnungen soll aber mindestens zwei- und bis zwanzigmal so groß sein wie die Summe der kleinsten freien Querschnitte der Gaseinführungsdüse und des Ringraumes zwischen dieser und dem Leitkörper.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Vorrichtung für die Kohlenoxydhydrierung an in einem flüssigen Medium suspendierten Katalysatoren, bestehend aus einem hohen,

zylindrischen, mit Kühlvorrichtungen zum Abführen der Reaktionswärme aus dem Innern versehenen Behälter, der auf dem größten Teil seiner Länge in senkrechte, gegeneinander flüssigkeitsdicht getrennte, unten und oben offene Schächte so eingeteilt ist, daß die Schächte ein Paket bilden, unterhalb dessen Unterkante ein gemeinsamer Raum über dem Gasverteilerboden für das flüssige Medium und oberhalb dessen Oberkante ein gemeinsamer Gasraum für das Endgas freigelassen ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum unterhalb der Unterkante des Schächtepaketes zu einer einzigen, axial angeordneten Gaseintrittsöffnung verjüngt wird, deren Abstand von der Unterkante des Schächtepaketes mindestens so groß oder größer ist als der Durchmesser des zylindrischen Reaktionsraumes.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des freien Querschnitts der Gaseintrittsdüse zu dem des Reaktionsraumes zwischen 1 : 10 und 1 : 10 000 liegt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gaszuführungsrohr in den Reaktionsraum hinein verlängert wird.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem in den Reaktionsraum hinein verlängerten Gaszuführungsrohr und der Innenwand im unteren Teil des Reaktionsbehälters ein ringförmiger Leitkörper konzentrisch so angebracht ist, daß zwischen dem Leitkörper und der Innenwand des Reaktionsraumes sowie dem Gaseinführungsrohr ein zusammenhängender, freier Ringraum für das flüssige Medium besteht, der zwischen Gaseinführungsrohr und Leitkörper sich nach oben vereinigt und etwa in der Höhe der Oberkante des Gaseinführungsrohres die größte Verengung aufweist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Leitkörper oberhalb der Oberkante des Gaseinführungsrohres eine trichterartige Verlängerung besitzt mit einem Öffnungswinkel von mindestens 50 und bis zu etwa 120°.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die trichterförmige Verlängerung des Leitkörpers an der Oberkante mit einer Lochplatte versehen ist, deren Öffnungen zusammen einen zwei- bis zwanzigmal so großen Querschnitt haben wie die Summe der kleinsten freien Querschnitte der Gaseinführungsdüse und des Ringraumes zwischen der Düse und dem Leitkörper.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschrift Nr. 659 048;
USA.-Patentschrift Nr. 2 468 508.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

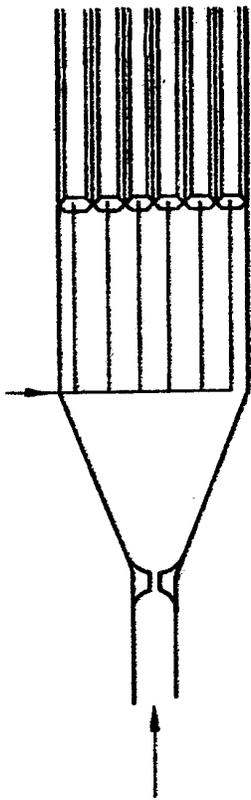


Abb. 2

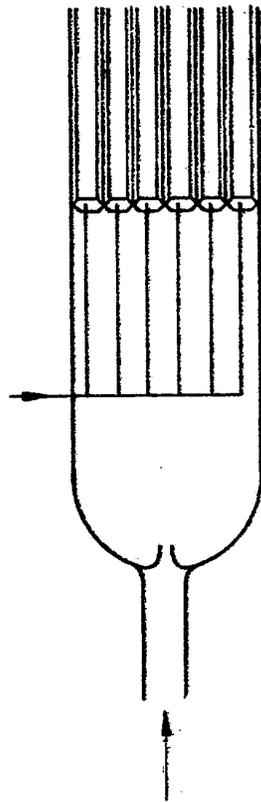


Abb. 3

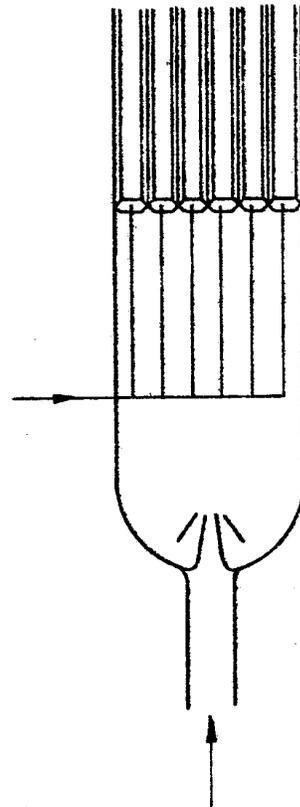


Abb. 4a

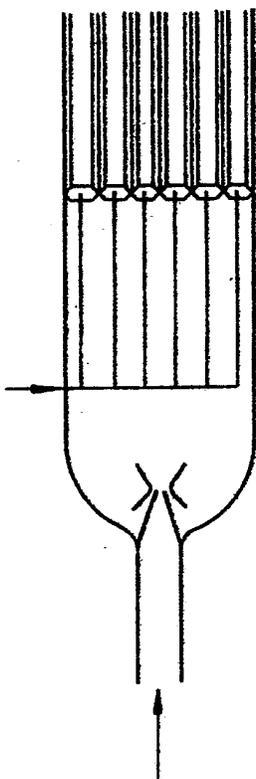


Abb. 4b

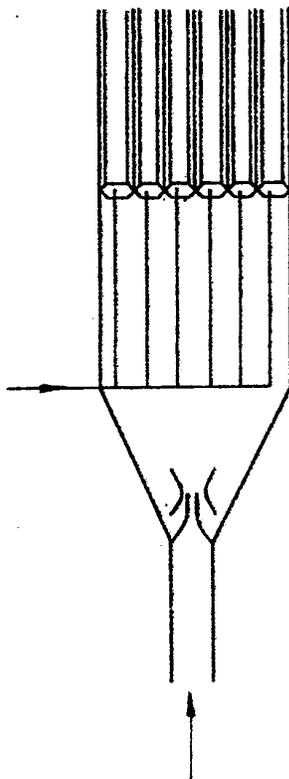


Abb. 5

