

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **80101854.0**

51 Int. Cl.³: **F 23 L 7/00, C 10 L 1/02,**
C 10 L 3/00, C 01 B 3/22

22 Anmeldetag: **08.04.80**

30 Priorität: **11.04.79 DE 2914700**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **29.10.80**
Patentblatt 80/22

72 Erfinder: **Schuchart, Peter, Dr., Bensheimer Ring 13 B,**
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: **Muehlthaler, Wolfgang, Regerstrasse 13,**
D-6944 Hemsbach (DE)
Erfinder: **Diem, Hans, Dr., Feldbergstrasse 13,**
D-6800 Mannheim 25 (DE)
Erfinder: **Dudeck, Christian, Dr., Odenwaldring 20,**
D-6703 Limburgerhof (DE)
Erfinder: **Lehmann, Gunter, Schlesier Strasse 8,**
6701 Birkenheide (DE)
Erfinder: **Aicher, Albrecht, Sonnenstrasse 21,**
D-6710 Frankenthal (DE)
Erfinder: **Stoeckel, Alfred, Dr., Beim Hochgericht 4,**
D-6718 Gruenstadt (DE)
Erfinder: **Hemmer, Gerd, Leipziger Strasse 41,**
6737 Boehl-Iggelheim (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU**
NL SE

54 **Verfahren zur Herstellung von russfreien oder russarmen Verbrennungsgasen.**

57 Herstellung von rußfreien oder rußarmen Verbrennungsgasen durch Vermischen von Sauerstoff bestimmter Strömungsgeschwindigkeit mit flüssigem Methanol in bestimmtem Gewichtsverhältnis, Zünden des so hergestellten Gemisches und unvollständige Verbrennung des Methanols in der gebildeten Flamme in Gegenwart bestimmter Mengen von Wasserdampf. Die Verbrennungsgase können als Heizgase, auch in all den Fällen, in denen Rußablagerung stören würde, verwendet werden.

EP 0 017 891 A2

Verfahren zur Herstellung von rußfreien oder rußarmen Verbrennungsgasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 rußfreien oder rußarmen Verbrennungsgasen durch Vermischen
von Sauerstoff bestimmter Strömungsgeschwindigkeit mit flüs-
sigem Methanol in bestimmtem Gewichtsverhältnis, Zünden des
so hergestellten Gemisches und unvollständige Verbrennung
des Methanols in der gebildeten Flamme in Gegenwart bestimm-
10 ter Mengen von Wasserdampf.

Es ist aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
Band 4, Seiten 649 ff, bekannt, daß man Brenngase in Ge-
stalt von Gemischen aus Luft und gasförmigen oder flüssi-
15 gen Kohlenwasserstoffen, z.B. Methan, Benzol, Benzin, ver-
brennt und die so erhaltenen Verbrennungsgase als Heizgase
verwendet. Diese Verbrennungsgase enthalten praktisch immer
gewisse Anteile an Ruß; insbesondere bildet sich Ruß bei
unvollständiger Verbrennung der Kohlenwasserstoffe (Ullmann,
20 loc. cit., Band 14, Seiten 793, 794; Hoffmann, Anorganische
Chemie (Vieweg, Braunschweig, 16. Auflage), Seite 330).
Ruß ist feinverteilter Kohlenstoff, der noch Anteile an
Sauerstoff, Wasserstoff und in geringerem Maße Schwefel,
Stickstoff und Nebenstoffe enthalten kann. Die Abscheidung
25 von Ruß stört den Heizeffekt und es wird daher ein Luft-
überschuß angewendet, damit der Kohlenstoff in den Ausgangs-
kohlenwasserstoffen möglichst gleichzeitig mit dem Wasser-
stoff verbrennt (Ullmann, loc. cit., Band 4, Seite 709).
Rußhaltige Verbrennungsgase können je nach Vollständigkeit
30 der Verbrennung bis 10 Gewichtsprozent Ruß, bezogen auf
die Gewichtsmenge des verwendeten Kohlenwasserstoffs, ent-
halten. Neben dem verringerten Heizeffekt bringt die Ruß-
abscheidung noch andere betriebliche Schwierigkeiten mit
sich, z.B. erhöhte Reinigungskosten von Anlagen und Rohr-
verbindungen, Verstopfung von Ventilen oder Rohrverengun-
35

gen und somit Betriebsstörungen, Beeinträchtigung chemischer Umsetzungen durch die Anwesenheit von Ruß oder Verringerung der Aktivität oder Vergiftung von Katalysatoren.

- 5 DE-PS 22 24 223 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von bei 400 bis 1 300°C rußfreien oder rußarmen Verbrennungsgasen, wobei man ein Ausgangsgemisch von Methanol und Sauerstoff in einem Verhältnis von 1 bis 10 Gewichtsprozent Sauerstoff, bezogen auf Methanol, und einer Strömungs-
10 geschwindigkeit von 50 bis 500 Meter pro Sekunde mit Sauerstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 20 Meter pro Sekunde in einem Verhältnis von 10 bis 80 Gewichtsprozent zusätzlichen Sauerstoffs, bezogen auf das Ausgangsgemisch, vermischt, das so hergestellte Endge-
15 misch zündet und in der gebildeten Flamme 85 bis 99 Gewichtsprozent der Gesamtmenge Methanol verbrennt. Die Verbrennung wird in einem Brennofen durchgeführt, der die Zuleitungen des Ausgangsgemisches und des zusätzlichen Sauerstoffes sowie entsprechende Zündungseinrichtungen und die
20 Ableitung der Verbrennungsgase enthält.

- Es wurde nun gefunden, daß man bei 200 bis 1 600°C rußfreie oder rußarme Verbrennungsgase durch Zünden eines Gemisches von Sauerstoff und Methanol und Verbrennen von
25 85 bis 99 Gewichtsprozent der Gesamtmenge Methanol in der gebildeten Flamme vorteilhaft erhält, wenn man Methanol in flüssiger Form mit Sauerstoff von einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 100 Metern pro Sekunde im Verhältnis von 50 bis 150 Gewichtsprozent Sauerstoff, bezogen auf Methanol,
30 mischt, das Gemisch in einer perforierten Brennkammer zündet, verbrennt und mit durch die Perforationen der Brennkammer in einem Verhältnis von 10 bis 3 000 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf Methanol eintretendem Wasserdampf mischt.

Im Hinblick auf den Stand der Technik liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfachem und wirtschaftlichem Wege rußfreie oder rußarme Verbrennungsgase, im allgemeinen ohne nachweisbaren Rußgehalt. Die Verbrennungsgase können als

5 Heizgase auch in allen den Fällen, in denen Rußablagerung stören würde, vorteilhaft verwendet werden, z.B. zum Erhitzen von oxidischen Katalysatoren, wie Oxiden des Eisens, Molybdäns, Kobalts, Nickels, Wolframs, Aluminiums, Titans, Phosphors und Chroms. Vorteilhaft können sie zur Erwärmung

10 von Katalysatoren bei katalytischen Syntheseverfahren, beispielsweise von Silberkatalysatoren, die die Umsetzung von Methanol mit Sauerstoff zu Formaldehyd katalysieren, Anwendung finden. Insbesondere sind solche Heizgase auch in Industrien oder Gegenden interessant, wo andere Ausgangsstoffe

15 für die Herstellung von Verbrennungsgasen, wie Benzol oder Benzin, oder Stickstoff als Heizgas nicht in ausreichender Menge vorhanden oder unwirtschaftlich sind. Stickstoff als Heizgas muß außerdem für manche Synthesen, z.B. die vorgenannte Formaldehydherstellung, besonders gereinigt werden.

20 Luft als Heizgas kommt nicht für Synthesen in Betracht, bei denen Luftanteile bei der späteren Umsetzung explosive Gemische bilden könnten, z.B. bei Umsetzungen mit Alkanolen. Leuchtgas und Stadtgas ergeben Heizgase, die neben Ruß insbesondere noch Schwefel enthalten und so z.B. zahlreiche

25 Katalysatoren beeinträchtigen oder vergiften bzw. eine Korrosion der Anlagen fördern. Indirekte Beheizung andererseits ist gerade in großtechnischem Maßstab unwirtschaftlich und es kann auf diese Weise keine gleichmäßige Erwärmung auf höhere Katalysatortemperaturen erzielt werden. Bei

30 der elektrischen Beheizung werden häufig örtliche Erhitzungen in der Mitte des Katalysatorbettes und Rußbildung beobachtet. In allen diesen Fällen liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfachem Wege ein wirtschaftlich vorteilhaftes und betriebssicheres Heizgas. Im Falle der Formaldehydherstellung wird der Katalysator rasch und gleichmäßig

35

auf die gewünschte Temperatur gebracht und die übliche Aufheizzeit verringert.

Im Vergleich zu dem in der deutschen Patentschrift 22 24 223
5 beschriebenen Verfahren ist das Verfahren nach der Erfindung einfacher und wirtschaftlicher; Vermischungs-, Regel- und Kontrolleinrichtungen werden eingespart, da nach dem bekannten Verfahren zuerst ein Ausgangsgemisch von Methanol und Sauerstoff hergestellt werden muß, das dann erst
10 mit zusätzlichem Sauerstoff vermischt wird. Das Verfahren nach der Erfindung verwendet vergleichsweise nur einen Brenner, während das bekannte Verfahren zwei Brenner, nämlich einen Hauptbrenner und einen Nebenbrenner für die Zündung, benötigt. Aus diesem Grunde wird vergleichsweise bei
15 dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einfachere und betriebssicherere Zündung sowie Verbrennung des Ausgangsgemischs erzielt. Trotz der einfacheren Zündung und Verbrennung werden geringere Mengen an Luft zur Verbrennung des Methanols verwendet; man erhält überraschend ein praktisch
20 sauerstofffreies, rußfreies Verbrennungsgas ohne Nebenprodukte. Die erfindungsgemäße Brennkammer wird mit Hilfe des zur Vermischung mit den Verbrennungsgasen einströmenden Dampfes gekühlt; örtliche Überhitzungen, die zur Zerstörung des Brenners führen können, werden vermieden. Da die
25 Temperatur der Brennkammerwand somit vergleichsweise niedriger liegt, ist der Brennkammermantel in der Konstruktion billiger und einfacher. Alle diese vorteilhaften Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend. Man hätte erwartet, daß
30 die gekühlten Wände der Brennkammer bei der unvollständigen Verbrennung von Methanol mit Luft das Verbrennungsgemisch abschrecken und Rußbildung eintritt. Die Temperatur des Heizgases kann innerhalb eines großen Bereiches durch Zuführung von Wasserdampf beliebig eingestellt werden. Bei
35 Erzeugung gleicher stündlicher Heizgasmengen ist die erfin-

erfindungsgemäße Brennkammer kleiner und leichter als die bekannten Brennkammern. Deshalb kann sie, gegebenenfalls unter Verwendung von Gasverteilern, bei vielen Synthesen, insbesondere der Formaldehydsynthese, direkt am bzw. oberhalb des Reaktors angeordnet werden. Vor der Katalysatorschicht ist so ein wesentlich kleineres Volumen mit Heizgas zu füllen. Die Wärmeverluste werden kleiner und die Aufheizung des Katalysators ist energetisch günstiger als bei den bekannten Verfahren. Andererseits sind auch die Räume, die sich im Falle einer Störung, z.B. des plötzlichen Ausfalls der Methanolzufuhr, mit explosiblem Gemisch füllen können, nur sehr klein. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ist betriebssicherer, zumal der zugeführte Dampf außerdem den Explosionsbereich von Methanol mit Luft verringert.

Anstelle von Sauerstoff werden vorteilhaft auch sauerstoffhaltige Gemische, zweckmäßig Luft, verwendet. Als Vermischungseinrichtungen kommen Mischer und vorteilhaft Düsen in Betracht, z.B. Injektormischer, Mischkammern oder Mischstrecken mit Injektoren, Strahlmischer, Drallkammerdüsen, Exzenterdüsen, Bündeldüsen, Zentrifugaldruckdüsen, Schlitzdüsen, Flachstrahldüsen, Hohldüsen, Spiraldüsen. Zweckmäßig führt man die Komponenten Methanol und Sauerstoff bzw. Luft, die das Ausgangsgemisch bilden, getrennt über entsprechende Düsen in die Brennkammer. Vorteilhaft gibt man kurz vor oder am Eingang der Brennkammer über eine Düse (Eingangsmischdüse) das Methanol in die zugeführte Luft. Man führt Methanol in flüssiger Form zu; mittels der Eingangsmischdüse bildet sich vorteilhaft eine feine, tröpfchenförmige Verteilung des flüssigen Methanols im Sauerstoff bzw. in der zugeführten Luft.

Das Ausgangsgemisch hat ein Verhältnis von 50 bis 150, insbesondere von 100 bis 140 Gewichtsprozent Sauerstoff,

- bezogen auf Methanol, und in der Regel eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 100, insbesondere von 8 bis 45 Meter pro Sekunde. Für das fertige Gemisch kommen zweckmäßig Drücke von 1 bis 6, insbesondere von 1,1 bis 2,5 bar in Betracht. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs, vorteilhaft der Luft, beträgt 1 bis 100, insbesondere von 8 bis 45 Metern pro Sekunde. Bei getrennter Zufuhr werden die Komponenten unter einem solchen Druck zugeführt, z.B. bei dem Sauerstoff bzw. Luft zweckmäßig von 1 bis 6, insbesondere von 1,01 bis 2,5 bar, daß sich vorgenannte Gewichtsverhältnisse und Strömungsgeschwindigkeiten des Ausgangsgemisches am Brennnereingang einstellen. Im allgemeinen führt man die Komponenten bei Raumtemperatur zu. Für das Verfahren geeignete Ausgangsstoffe sind reines Methanol und technisches Methanol. Auch Rohmethanol, das gegebenenfalls nach den in DE-AS 12 77 834 und DP 12 35 881 beschriebenen Verfahren durch Behandlung mit Oxidationsmitteln und/oder Alkalien gereinigt werden kann, kann verwendet werden.
- Die Eingangsmischdüse bzw. die Zuführung des Methanols in den Sauerstoff-(Luft)-strom liegt zweckmäßig innerhalb eines Bereiches von 2 Zentimetern vom Eingang der Brennerkammer entfernt.
- Nach der Vermischung von Methanol mit dem Sauerstoff wird das so gebildete Gemisch in bekannter Weise, z.B. durch elektrischen Funken von 5 000 bis 20 000 Volt, gezündet. Die Entzündungstemperatur des Endgemisches liegt zwischen 400 und 500°C. Nach der Entzündung bildet sich eine rußarme bzw. rußfreie Flamme und im allgemeinen eine Verbrennungstemperatur von 600 bis 1 600°C, vorzugsweise von 650 bis 1 500°C (gemessen am Ende des Flammenkegels). Die Verbrennungswärme beträgt zweckmäßig 1 400 bis 3 200 kJ/Nm³. Vorteilhaft stellt man durch entsprechende Regelung des Sauerstoffs den Flammkegel so ein, daß der Abstand (Kegel-

- höhe) von der Kegelspitze am Eingang der Brennerkammer bis zum Ende des Kegels 10 bis 230 Zentimeter beträgt. Der Durchmesser der Kegelbasis bzw. der Maximaldurchmesser des Flammkegels beträgt vorteilhaft 10 bis 60 Zentimeter.
- 5 Je mehr zusätzlicher Sauerstoff zugeführt wird, desto kleiner ist diese Kegelhöhe und desto heißer ist die Flamme; bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 m/sec und 140 Gewichtsprozent Sauerstoff, bezogen auf das Ausgangsgemisch, beträgt die Temperatur am Ende des Flammkegels
- 10 1 600°C, bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 m/sec und 80 Gewichtsprozent Sauerstoff 600°C. Vorteilhaft betragen die Länge der Brennkammer das 1,2- bis 2-fache der Flammenkegelhöhe und der Durchmesser bzw. bei rechteckiger Brennkammer eine Breitseite der Brennkammer das 1,5- bis
- 15 2-fache des Flammkegeldurchmessers. Die Verbrennung wird in der Regel kontinuierlich durchgeführt. Im Verbrennungsraum stellt man zweckmäßig einen Gesamtdruck von 1 bis 6 bar, vorzugsweise von 1,01 bis 2,5 bar ein. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden 1 bis 30
- 20 Gramm Methanol je Sekunde bei vorgenannten, bevorzugten Bedingungen der Verbrennung und Flammkegelgestaltung verbrannt.
- Das durch die Zündung und Verbrennung erhaltene Gasgemisch
- 25 enthält in der Regel 0,01 bis 0,3 Gewichtsprozent Formaldehyd, 0,01 bis 1 Gewichtsprozent Methanol, 10 bis 16 Gewichtsprozent Wasser (ohne gegebenenfalls im Ausgangsgemisch enthaltenes Wasser), 8 bis 19 Gewichtsprozent Kohlendioxid, 0 bis 5 Gewichtsprozent Kohlenmonoxid und 58,7
- 30 bis 66 Gewichtsprozent Stickstoff. Verwendet man, wie es gerade großtechnisch interessant ist, Luft als Oxidationsmittel, bzw. Rohmethanol als Ausgangsstoff, so sind in dem Gasgemisch noch die entsprechenden Anteile an Edelgasen, wie Argon, bzw. Verunreinigungen, wie z.B. Dimethyläther,
- 35 Ammoniak, Monomethylamin, enthalten.

Die Brennkammer enthält am Kopf die Zündeinrichtung und ist zweckmäßig rechteckig oder vorteilhafter rohrförmig. Die Wände (Rohrwand) sind entlang der gesamten Wandlänge unterhalb der Zündeinrichtung bzw. vorteilhafter erst ab 6 Zentimeter unterhalb der Zündeinrichtung perforiert. Bevorzugt sind von 2 bis 10 000, insbesondere von 5 bis 1 000 Perforationen, Durchmesser der Perforationen von 2 bis 20 Millimeter, Wandlänge der Brennkammer von 0,2 bis 4,6, insbesondere 0,6 bis 1,5 Meter, Brennkammerdurchmesser bzw. Wandseiten der rechteckigen, gleichseitigen Brennkammer 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,2 bis 0,8 Meter. Das Gasgemisch wird sofort nach dem Austritt aus der Flamme mit Wasserdampf, der durch die Perforationen mit zweckmäßig einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 bis 50, insbesondere von 10 bis 25 Meter pro Sekunde eintritt, gemischt. Bevorzugt ist ein Mischungsverhältnis von 100 bis 3 000, insbesondere 1 000 bis 2 000 Gewichtsprozent Wasser, bezogen auf Methanol. Die Perforationen können beliebig auf den Brennkammerwänden (Rohrwand) verteilt sein, zweckmäßig in gleichmäßiger Verteilung oder ringförmig. Das Endgemisch von Gas und Wasserdampf sind die Verbrennungsgase; sie treten zweckmäßig am der Zündung gegenüberliegenden Ende der Brennkammer drucklos oder unter Druck, zweckmäßig 1,1 bis 2,5 bar, aus, zweckmäßig mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 3 bis 20, insbesondere von 5 bis 10 Metern pro Sekunde, und können ohne weitere Verfahrensschritte als Heizgas verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Brennkammer vor einen Reaktor eingebaut oder insbesondere auf einen senkrechten Reaktor aufgesetzt. Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Verbrennungsgase zur Erwärmung von Silberkatalysatoren, die die Umsetzung von Methanol mit Sauerstoff zu Formaldehyd katalysieren, verwendet. Eine Vergiftung des Silberkatalysators tritt nicht ein. Man kann

mit den Verbrennungsgasen den Katalysator auf die Reaktionstemperatur, z.B. 500 bis 800°C, oder auf eine tiefere Temperatur, z.B. von 300 bis 500°C, erwärmen und dann die Oxidation von Methanol zu Formaldehyd anschließen. Auch
5 kann man den Katalysator mit den Verbrennungsgasen auf z.B. die vorgenannte tiefere Katalysatortemperatur erwärmen und dann die Oxidation des Methanols durchführen, wobei die Temperatur, die gegebenenfalls durch geeignete Zusammensetzung und/oder Strömungsgeschwindigkeit des Ausgangsgemisches der Reaktion gesteuert wird, dann auf die
10 z.B. vorgenannte höhere Reaktionstemperatur ansteigt. Ebenfalls kann man gleichzeitig den Katalysator erwärmen und die Reaktion durchführen, indem man ein Gemisch der Verbrennungsgase zusammen mit dem Ausgangsgemisch der
15 Formaldehydsynthese, z.B. Methanol, Sauerstoff bzw. Luft und zweckmäßig Wasserdampf, über bzw. durch den Katalysator leitet; auf diese Weise erwärmen die Verbrennungsgase und die Reaktionswärme der Methanoloxidation den Silberkatalysator. Auch diese Arbeitsweise kann in einer Stufe
20 bis zur Reaktionstemperatur oder in zwei Stufen, bei tieferer Anfangstemperatur und dann bei der Reaktionstemperatur, durchgeführt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt bei der Erwärmung des Katalysators vorteilhaft 50 bis 1 000 Kilogramm Verbrennungsgase je Quadratmeter Katalysatorbettquerschnitt und Stunde; werden sie mit dem Ausgangsgemisch der Reaktion gemischt, wählt man zweckmäßig ein Verhältnis von 0,1 bis 0,5 Gewichtsteilen Sauerstoff
25 im Ausgangsgemisch der Methanoloxidation zu einem Gewichtsteil Verbrennungsgas. Vorteilhaft verwendet man vor der Katalysatorschicht, zweckmäßig in der Reaktorhaube des senkrechten, die Katalysatorschicht tragenden Reaktors, einen Gasverteiler, der die Verbrennungsgase und/oder das Ausgangsgemisch der Formaldehydsynthese gleichmäßig über
30 die Oberfläche der Katalysatorschicht verteilt.

Dank des Gasverteilers im oberen Teil der Reaktorhaube wird der Silberkatalysator gleichmäßig über den Katalysatorquerschnitt hinweg erwärmt. Die bekannten Schädigungen des Kontaktes, insbesondere beim Erwärmen, z.B. Ausbildung inaktiver Bereiche, Rußbildung, Sinterungen durch Überhitzung und Beeinträchtigung der Aktivität des Katalysators werden vermieden. Durch die Kombination der erfindungsgemäßen Brennkammer mit einem Gasverteiler wird die Ausbeute an Formaldehyd höher als bei den bekannten Verfahren der Katalysatoraufheizung. Es ist überraschend, daß die Verbrennungsgase so auch zu Beginn der Aufheizperiode keine negativen Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität infolge Kondensation des Dampfes ausüben. Als Gasverteiler verwendet man zweckmäßig Rohrstücke, die im Innern ein engeres Rohrstück (Innenmantel) enthalten; auf diese Weise besteht der Innenraum des Rohrstückes (Innenraum des Außenmantels) aus 2 Teilen, dem Innenraum des Innenmantels (Rohrkern) und dem Innenraum (Ringkranz), der von der äußeren Wand des Innenmantels und der inneren Wand des Außenmantels umschlossen wird. Zweckmäßig sind ein hohler Rohrkern und ein Ringkranz, der mit Prallwänden versehen ist. Die Berührungslinien der Prallwände mit der äußeren Wand des Innenmantels und der inneren Wand des Außenmantels bilden zweckmäßig parallele Kurven oder meist Gerade mit Winkeln zwischen Berührungslinie und Strömungsrichtung der eintretenden Verbrennungsgase. Vorteilhaft betragen der Wandwinkel 10 bis 60°, die Zahl der Prallwände 4 bis 100 im Ringkranz, der Durchmesser (lichte Weite) des Rohrkerns 0,5 bis 1 000 Zentimeter, die lichte Weite des Ringkranzes (= Abstand zwischen Außenmantel und Innenmantel) 1 bis 200 Zentimeter. Auf diese Weise enthalten die äußeren Bereiche des Gasstromes einen Drall, dessen Turbulenz die gleichmäßige Verteilung der Verbrennungsgase über die gesamte Oberfläche der Katalysatorschicht

bewirkt. Die Prallwände werden zweckmäßig ähnlich der Schaufeln von Axialturbinen angeordnet.

Die Oxidation kann man in der bevorzugten Kombination des
5 erfindungsgemäßen Verfahrens mit der Methanoloxidation am Silberkatalysator nach den bekannten Verfahren, z.B. den in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7, Seiten 659 ff beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd, durchführen. Für die Oxidation geeignete Ausgangsstoffe sind reines Methanol, technisches Methanol oder
10 vorteilhaft deren Mischungen mit Wasser; die Konzentration der wäßrigen Gemische kann zweckmäßig zwischen 60 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 70 und 90 Gewichtsprozent Methanol schwanken. Auch Rohmethanol, das gegebenenfalls nach den in DE-AS 12 77 834 und DP 12 35 881 beschriebenen Verfahren durch Behandlung mit Oxidationsmitteln und/oder Alkalien gereinigt werden kann, kann verwendet werden. In der Regel wird das Methanol in Dampfform und gegebenenfalls im Gemisch mit Inertgas dem Reaktionsraum
20 zugeführt. Als Inertgas kommt für die Oxidation beispielsweise Stickstoff in Betracht. Als oxidierendes Agens lassen sich sowohl der reine Sauerstoff als auch freien Sauerstoff enthaltende Gase, insbesondere Luft, verwenden. Sauerstoff und Methanol werden zweckmäßig im Molverhältnis von 0,15 bis 0,6, insbesondere von 0,15 bis 0,5 Mol Sauerstoff je Mol Methanol bzw. Methanol und Luft zweckmäßig im
25 Molverhältnis von 1 Mol Methanol zu 1,4 bis 2,9 Mol Luft angewandt. Vorzugsweise beträgt das Gesamtvolumen an Wasserdampf 0,8 bis 1,9 Volumenteile je Volumenteil Methanoldampf. Als Katalysatoren sind beliebige Silberkatalysatoren geeignet, z.B. die in der deutschen Auslegeschrift 12 31 229 und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 7, Seiten 659 ff, beschriebenen. Vorzugsweise verwendet man Zweischicht- oder Mehrschicht-Silberkatalysatoren; z.B. die in
30 der deutschen Auslegeschrift 12 94 360, in der deutschen

Offenlegungsschrift 19 03 197 oder in der deutschen Auslegungsschrift 23 22 757 aufgeführten Katalysatoren. Bezüglich Herstellung des Katalysators und Durchführung der entsprechenden Umsetzung mit diesen Katalysatoren wird auf die genannten Veröffentlichungen verwiesen. Die Oxidation wird im übrigen in bekannter Weise durchgeführt, indem man z.B. ein Gasgemisch aus Methanoldampf, Wasserdampf, Luft, gegebenenfalls Inertgas und Abgas, in vorgenannten Mengen bei Temperaturen von etwa 550 bis 750°C, insbesondere 600 bis 700°C, durch den Silberkatalysator leitet. Das Verfahren wird im allgemeinen bei Drücken zwischen 0,5 und 2 bar, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,8 bar, kontinuierlich durchgeführt. Es ist dabei zweckmäßig, die die Katalysatorzone verlassenden Reaktionsgase innerhalb kurzer Zeit, beispielsweise in weniger als 1/10 Sekunden, abzukühlen, z.B. auf Temperaturen von 350°C. Das abgekühlte Gasgemisch wird dann zweckmäßig einem Absorptionsturm zugeführt, in welchem der Formaldehyd mit Wasser, vorteilhaft im Gegenstrom, aus dem Gasgemisch gewaschen wird.

20

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

25

Die Zündung und Verbrennung wird in der folgenden Brennkammer (siehe Zeichnung) durchgeführt: Die Brennkammer(1) enthält einen Außenmantel (2), eine Luftzuführung (3), eine Dampfzuführung (4), eine Zündeinrichtung (5) und einen teilweise perforierten Innenmantel (6). In der Luftzuführung liegt die Methanolzuführung über eine Druckzerstäuberdüse (7). Die Verbrennungsgase treten aus dem Ausgang (8) der Brennkammer aus. Die Höhe zwischen Kammereingang (9) und Kammerausgang (8) beträgt 70 Zentimeter, der Durchmesser der rohrförmigen Kammer 50 Zentimeter, der Innenman-

35

5 Teil (6) ist ab 40 Zentimeter unterhalb der Zündung bis 10 Zentimeter oberhalb des Kammerausgangs (8) mit 24 Perforationen von einem Perforationsdurchmesser von 17 Millimeter perforiert. Die Zündung (5) befindet sich 0,5 Zentimeter oberhalb des Kammereingangs (9), der Düsenaustritt der Methanolzuführung (7) 0,7 Zentimeter oberhalb des Kammereingangs (9).

10 Stündlich werden 30 Teile flüssiges Methanol (Strömungsgeschwindigkeit 40 Meter pro Sekunde; Temperatur 20°C) über die Düse (7) in den Luftstrom (Strömungsgeschwindigkeit 15 Meter pro Sekunde; Temperatur 20°C; Druck 1,1 bar) der Luftzuführung (3) eingestäubt und mit stündlich 200 Teilen Luft gemischt. Das so gebildete Ausgangsgemisch tritt am
15 Brennkammereingang (9) in die Brennkammer ein (Strömungsgeschwindigkeit 15 Meter pro Sekunde; Druck 1,1 bar), wird an der Zündung (5) mittels eines elektrischen Funkens (10 000 Volt) gezündet. Nach Zündung des Endgemisches bildet sich eine Flamme von 50 Zentimeter Kegelhöhe (gemessen
20 ab Brennkammereingang) und einem Kegeldurchmesser von 40 Zentimetern und einer Verbrennungstemperatur von 1 500°C (gemessen am Ende des Flammenkegels). Die Verbrennungswärme beträgt 3 000 kJ/Nm³. Das Gasgemisch vermischt sich nach der Verbrennung mit stündlich 300 Teilen Wasserdampf (Strömungsgeschwindigkeit 20 Meter pro Sekunde; Temperatur
25 120°C), der durch die Perforationen eintritt. Die Verbrennungsgase in der Kammer (Temperatur 700°C; Druck 1,1 bar) treten am Kammerausgang (8) aus der Kammer aus und haben dann eine Strömungsgeschwindigkeit von 6 Meter pro Sekunde,
30 eine Temperatur von 650°C und einen Druck von 1,1 bar. Pro Stunde werden 530 Teile Verbrennungsgase von 650°C gebildet, die 0,02 Gewichtsprozent Formaldehyd, 62,6 Gewichtsprozent Wasser, 7,8 Gewichtsprozent Kohlendioxid, 0,5 Gewichtsprozent Kohlenmonoxid, 28,67 Gewichtsprozent Stickstoff, 0,4 Gewichtsprozent Argon und 0,01 Gewichtsprozent
35

Verunreinigungen enthalten, am Brennkammerausgang (8) abgeleitet und sofort als Heizgas verwendet. Auch nach 1 000 Betriebsstunden läßt sich kein Ruß in den Verbrennungsgasen nachweisen.

5

Beispiel 2 (Verwendung)

Die Brennkammer ist über ein Rohr (10) an die Zuführung (11) eines Methanol/Luft/Wasserdampf-Gemisches der Formaldehydsynthese angeschlossen.

10

Die Verbrennung wird analog Beispiel 1 durchgeführt und die Verbrennungsgase in einer Zusammensetzung analog Beispiel 1 über Zuführungen (10) und (11) sowie einen Gasverteiler (12), der im Kopf des den Silberkatalysator enthaltenden Reaktors (13) angebracht ist, über einen Zweischichtenkatalysator im Reaktor (13) geleitet, wobei die untere Schicht des Katalysators 25 Millimeter stark ist und zu 90 Gewichtsprozent aus Kristallen der Korngröße 1 bis 2,5 Millimeter besteht und deren obere Schicht eine Stärke von 1,5 Millimeter hat und aus Kristallen mit Korngrößen von 0,2 bis 0,75 Millimetern besteht. Der Durchsatz beträgt 150 Kilogramm Verbrennungsgase je Quadratmeter Katalysatorbettquerschnitt und Stunde. Innerhalb von 15 Minuten ist der Katalysator auf 330°C erwärmt. Stündlich werden im Reaktor ein Gemisch von 300 Teilen Methanol und 200 Teilen Wasser im Gemisch mit 402 Volumenteilen Luft verdampft und über den Katalysator bei 1,3 bar geleitet, wobei die Temperatur innerhalb von 10 Minuten auf 650°C ansteigt. Nun wird die Zufuhr der Verbrennungsgase beendet. Das Reaktionsgemisch tritt am Ausgang (14) des Reaktors aus und wird dann schnell auf 350°C abgekühlt und anschließend nach weiterer Abkühlung in einem Absorptionsturm in Wasser absorbiert. Man erhält stündlich 251 Teile Formaldehyd (berechnet 100 %) in Gestalt einer 40-gewichtsprozentigen, wäßrigen Lösung

35

mit einem Methanolgehalt von 0,7 Gewichtsprozent. Das entspricht einer Ausbeute von 89,3 Prozent der Theorie. Die Ausbeute an Endstoff und der Methanolgehalt der anfallenden Formaldehydlösung bleiben während 17 Wochen konstant.

5

Wird die Erwärmung in bekannter Weise mit elektrischer Beheizung anstelle der Verbrennungsgase und dann die Umsetzung in vorgenannter Weise durchgeführt, so erhält man dieselbe Ausbeute an Formaldehyd, die innerhalb von 12 Wochen auf 86 Prozent der Theorie absinkt.

10

15

20

25

30

35

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von bei 200 bis 1 600°C rußfreien
oder rußarmen Verbrennungsgasen durch Zünden eines Gemisches
5 von Sauerstoff und Methanol und Verbrennen von 85 bis 99 Ge-
wichtsprozent der Gesamtmenge Methanol in der gebildeten
Flamme, dadurch gekennzeichnet, daß man Methanol in flüs-
siger Form mit Sauerstoff von einer Strömungsgeschwindig-
keit von 1 bis 100 Metern pro Sekunde im Verhältnis von
10 50 bis 150 Gewichtsprozent Sauerstoff, bezogen auf Metha-
nol, mischt, das Gemisch in einer perforierten Brennkammer
zündet, verbrennt und mit durch die Perforationen der
Brennkammer in einem Verhältnis von 10 bis 3 000 Gewichts-
15 prozent Wasser, bezogen auf Methanol, eintretendem Wasser-
dampf mischt.

Zeichn.

20

25

30

35

4/1

0017891

