

3042-136

Geheim!

1. Die Pat. des Staatsgeheimnis im Sinne des

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

30/4.02

Justiz- und Staatsdruckerei des Reichs

136001596

J 70282 IVd/120

Unser Zeichen: O.Z.12948.

eingereicht am 20.8.41

Ludwigshafen/Rh., den 19. August 1941. J/K.

Erfinder: Dr. Reiniger,
Dr. Wenzel,
Dr. Heister.

Neuer Patentanspruch
v. 30.12.42.
Für Infringe Kl./Pat. 44.

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff

Wie neuere Untersuchungen ergeben haben, kann man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff in der Weise durchführen, dass neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erhebliche Anteile an flüssigen und festen sauerstoffhaltigen organischen Produkten, insbesondere Alkoholen, gebildet werden. Solche Gemische von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltigen Produkten entstehen vor allem, wenn man in Gegenwart von Eisenkatalysatoren bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen von etwa 170-250° und erhöhten Drucken oberhalb etwa 12 at in der Gasphase arbeitet.

Es wurde nun gefunden, dass man die Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte beträchtlich erhöhen kann, wenn man bei der Umsetzung mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe zusetzt. Hierfür verwendet man am besten die bei der Umsetzung selbst gebildeten Kohlenwasserstoffe oder Fraktionen davon, die man zur Umsetzung zurückführt oder zusammen mit nicht umgesetztem Restgas in eine weitere Umsetzungsstufe leitet.

Die Kohlenwasserstoffe können in verschiedener Weise zugesetzt werden. Verwendet man höhersiedende Kohlenwasserstoffe, die unter den Umsetzungsbedingungen mindestens teilweise nicht oder nur langsam verdampfen, so kann man sie über die Katalysatoren herabrieseln lassen und die umzusetzenden Gase im Gleichstrom oder Gegenstrom führen. Leicht verdampfende Kohlenwasserstoffe führt man zweckmässig in der Weise ein, dass sie im Gleichstrom mit den umzusetzenden Gasen durch den Katalysatorraum strömen. Man kann die Kohlenwasserstoffe auch nach dem im Patent (Anmeldung I 66 476 IVb/12g vom 9. Februar 1940) beschriebenen Verfahren einführen, d.h. sie auf ihre Siedetemperatur bei dem Umsetzungsdruck oder höher vorheizen und dann in fein verteilter Form in den Katalysatorraum bringen.

Der Umsetzungssofen kann in der Weise in Betrieb genommen werden, dass man bei den einzuhaltenden Bedingungen zuerst die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe zuführt und dann das Ausgangsgas einleitet. Umgekehrt kann man die Kohlenwasserstoffe erst zuführen, nachdem bereits die Umsetzung begonnen hat. Man kann aber auch das Gas und die Kohlenwasserstoffe von vornherein zusammen in den Umsetzungssofen leiten.

Die Umsetzungsprodukte kann man in verschiedener Weise in die zurückzuführenden Kohlenwasserstoffe und in die sauerstoffhaltigen Anteile zerlegen. So z.B. kann man die zwischen 200 und 300° siedende Fraktion durch Extraktion nach dem Patent (Anmeldung I 68 936 IVd/12o vom 22. Februar 1941) oder

durch Behandlung mit Borsäure und anschliessende Aufarbeitung nach Patent ... (Anmeldung I 70 064 IVd/120 vom 15. Juli 1941) von den Alkoholen befreien.

Die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe können ununterbrochen oder in zeitlichen Abständen zugegeben werden. Ihre Menge kann innerhalb weiter Grenzen liegen, sie kann z.B. einen Teil der gebildeten Produkte betragen oder etwa ebenso gross sein oder auch ein Mehrfaches, z.B. das 10-, 20- oder 50fache, davon ausmachen.

Anstelle von bei der Umsetzung selbst gebildeten mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen kann man auch mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe verwenden, die entweder bei einer ähnlichen Umsetzung in einer anderen Anlage erhalten wurden oder auch aus einer anderen Quelle stammen. So kommen z.B. bei der Destillation von Erdöl erhaltene flüssige Kohlenwasserstofffraktionen in Betracht, ferner bei der Spaltung von Ölen erhaltene flüssige Fraktionen oder Spaltgase oder bei der Druckhydrierung, der Reformierung, der Polymerisation oder der Alkylierung erhaltene flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Der Anteil der Produkte an sauerstoffhaltigen Verbindungen wird besonders stark erhöht, wenn als zusätzliche Kohlenwasserstoffe Olefine oder olefinreiche Gemische verwendet werden. Die Olefine scheinen hierbei auch in unmittelbare Umsetzung mit dem Kohlenoxyd zu treten. Jedenfalls wird dabei ein erheblicher Anteil von solchen Alkoholen gebildet, deren

Kettenlänge etwa derjenigen der zugesetzten Olefine entspricht. Die Olefine können in jeder beliebigen Weise erhalten werden, z.B. durch die gleiche Umsetzung in der gleichen oder einer anderen Anlage oder durch Spalten gesättigter Kohlenwasserstoffe, durch Polymerisation niedrigmolekularer Olefine usw.

Man kann die Umsetzung zu sauerstoffhaltigen Produkten neben Kohlenwasserstoffen auch in mehreren aufeinanderfolgenden Stufen, z.B. in 2, 3, 4 oder auch mehr Stufen, unter nur teilweiser Umsetzung der Gase in jeder Stufe durchführen. Eine vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es nun, wenn man bei dieser Arbeitsweise einfach aus dem Gemisch, das jeweils aus einer Stufe abzieht, vor seiner Weiterleitung in die nächste Stufe nur die Anteile von höherem Siedebereich herausnimmt und die niedrigsiedenden Anteile, die vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehen, zusammen mit den nicht umgesetzten Gasen in die nächste Stufe leitet. Man kann hierzu z.B. das aus dem Synthesofen kommende Reaktionsgemisch nur soweit abkühlen, dass nur die erwünschten Produkte abgeschieden werden. Wird z.B. bei einer Kühlung des Reaktionsgemischs auf 25° der grösste Teil der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe in dem abgeschiedenen Produkt gelöst, so kühlt man zweckmässig nur bis zu einer weniger tiefen Temperatur, z.B. bis 50°. Hierbei bleiben dann grössere Mengen Gasol in dem Gas, das anschliessend zur weiteren Umsetzung in die nächste Stufe geführt wird. Die Kühlung auf eine weniger tiefe Temperatur kann man z.B. dadurch erreichen,

dass man weniger Kühlmittel in den Kühler leitet oder das Reaktionsgemisch nur über eine kürzere Kühlstrecke kühlt. Man kann das Reaktionsgemisch auch durch unmittelbare Berührung mit einem Kühlmittel kühlen, z.B. dadurch, dass man es in eine Kolonne leitet, durch die kaltes Produkt herabrieselt. Durch Rückführung der sich am Boden der Kolonne ansammelnden Produkte (Rücklauf) kann man eine schärfere Trennung erreichen. Zusammen mit den C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen kann man auch die Benzinkohlenwasserstoffe oder Anteile davon mit den weiter umzusetzenden Gasen in die nächste Stufe bringen.

Die für die Umsetzung zu sauerstoffhaltigen organischen Produkten neben Kohlenwasserstoffen geeigneten Temperaturen liegen zwischen 170 und 250° , zweckmässig oberhalb 205° , z.B. zwischen 210 und 220° . Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, z.B. bei 2, 5, 10, 25 oder 40 at, arbeiten; am besten hält man Drucke zwischen 12 und 25 at ein. Das Verhältnis der Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem Ausgangsgas kann innerhalb weiter Grenzen liegen; im allgemeinen kommen Gase in Betracht, die etwa 30 bis 70 % Kohlenoxyd (bezogen auf den Gesamtgehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff) enthalten, z.B. solche, in denen die Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff sich 1:1 verhalten.

Die Umsetzung wird zweckmässig in Gegenwart von Eisen enthaltenden Katalysatoren durchgeführt. Als solche verwendet man

besonders vorteilhaft Schmelzkatalysatoren, d.h. durch Schmelzen von (zweckmässig mit aktivierenden Stoffen, wie Titan, Silicium, Aluminiumoxyd usw, versetztem) Eisen im Sauerstoffstrom und Reduzieren des gebildeten Eisenoxyduloxyde erhaltene Katalysatoren oder auch Fällungskatalysatoren, d.h. durch Fällern von Eisen in Form einer schwerlöslichen und mit Wasserstoff reduzierbaren Verbindung und anschliessende Reduktion hergestellte Katalysatoren, die ebenfalls weitere aktivierende Zusätze enthalten können. Ferner kann man auch Skelettkatalysatoren verwenden, die hergestellt werden durch Legieren von Eisen mit einem anderen Metall, z.B. Aluminium, und Herauslösen des letzten, z.B. bei Verwendung von Aluminium mit Alkali. Auch Sinterkatalysatoren, d.h. durch Sintern von Eisenpulver oder von Eisenverbindungen (im letzten Fall mit anschliessender Überführung in metallisches Eisen) erhaltene Katalysatoren, kommen in Betracht. In allen Fällen, wo eine Reduktion der Katalysatoren erforderlich ist, führt man diese zweckmässig unter Einhalten einer hohen Durchsatzgeschwindigkeit des Wasserstoffs oder wasserstoffhaltigen Gases, z.B. von stündlich 500, 800, 1000, 2000 oder mehr cbm je cbm Katalysator, aus. Erfolgt die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Produkten in mehreren Stufen, so kann man in den einzelnen Stufen auch verschiedene Katalysatoren anwenden, z.B. in der ersten Stufe einen Schmelzkatalysator, in der zweiten Stufe einen Fällungskatalysator usw.

Ebenso brauchen auch die übrigen Bedingungen, insbesondere Temperatur und Druck, in den einzelnen Stufen nicht die gleichen zu sein.

Ferner ist beim Arbeiten in mehreren Stufen der Zusatz von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen nicht auf die niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffe beschränkt, die in dem aus einer vorhergehenden Stufe kommenden Reaktionsgemisch enthalten sind. Man kann auch weitere mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe, z.B. höhersiedende Kohlenwasserstoffe, zusetzen, die auch aus einer anderen Quelle stammen können. Auch die erste Stufe der Umsetzung kann bereits unter Zusatz von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden, die den Produkten der ersten oder einer späteren Stufe oder auch einer anderen Quelle entstammen können.

Die Umsetzung in mehreren Stufen kann man ebenso wie diejenige in einer Stufe entweder in einfachem geradem Durchgang oder unter Zurückführung der nicht umgesetzten Gase bzw. eines Teils davon ausführen. So z.B. kann man beim Arbeiten in mehreren Stufen die in einer Stufe nicht umgesetzten Gase zum Teil in diese selbst oder in eine noch vorhergehende Stufe zurückleiten und den übrigen Teil zur nächsten Stufe führen. Ebenso kann man, falls das aus der letzten Stufe kommende Reaktionsgemisch noch wesentliche Anteile an nicht umgesetzten Gasen enthält, diese wieder zur ersten oder zu einer späteren Stufe zurückführen.

Die zugesetzten mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe können auch Anteile an sauerstoffhaltigen organischen Verbindun-

gen, wie den bei der Synthese gebildeten, enthalten

Beispiel 1.

Durch ein ^{en} Röhrenofen mit Rohren von 14 mm Durchmesser, die mit 200 Litern eines nach dem Patent (Anmeldung (internes Zeichen O.2.12930) vom 2. August 1941) hergestellten Eisenschmelzkatalysators gefüllt sind, wird ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff bei 220° und unter einem Druck von 20 at mit einem stündlichen Durchsatz von 300 Liter je Liter Katalysator geleitet. Die überschüssige Umsetzungswärme wird durch mittelbaren Wärmeaustausch mit verdampfendem Wasser abgeführt.

Führt man die Behandlung in der bisher üblichen Weise ohne Zusatz mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe durch, so erhält man während einer Betriebszeit von 135 Stunden in einer Stufe je cbm Gas 37 g eines Produktes von der folgenden Zusammensetzung:

Gasol		22.2 kg mit 0.0 kg Alkohol-	
		gehalt	
Anteile siedend	bis 200°	110.8	" " 29.4
"	von 200 bis 230°	19.7	" " 5.8
"	" 230 " 290°	21.9	" " 7.5
"	" 290 " 350°	21.9	" " 8.6
"	über 350°	81.8	" " 10.7
Anteil org. Verbindungen im Reaktionswasser		17.3	" " 12.1
Durch Extraktion des Katalysators erhalten		7.6	" " -
Gesamtausbeute		303.2	" " 74.1

Führt man jedoch gemäss der Erfindung unter sonst

gleichen Bedingungen und bei der gleichen Betriebszeit von 135 Stunden eine durch Extraktion mit Methanol von Alkoholen befreite, von 290 bis 350° siedende Fraktion des bei der Umsetzung erhaltenen Syntheseproduktes mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 0.273 Liter je Liter Katalysatorraum (im vorliegenden Fall stündlich 54.6 Liter und insgesamt 6310 kg) wieder zurück, so erhält man je cbm Gas 46 g eines Produktes von der folgenden Zusammensetzung:

Gasol			75.0 kg mit	0.0 kg Alkohol-		
			gehalt			
Anteile siedend	bis 200°	107.1 "	"	25.3 "	"	"
"	von 200 "	230° 26.2 "	"	9.1 "	"	"
"	" 230 "	290° 221.0 "	"	103.8 "	"	"
"	" 290 "	350° 5113.7 "	"	125.0 "	"	"
"	über 350°	956.0 "	"	40.8 "	"	"
Anteil org. Verbindungen im Reaktionswasser		87.2 "	"	61.0 "	"	"
Durch Extrahieren des Katalysators erhalten		99.0 "	"	2.0 "	"	"
Gesamtausbeute		6685.2 kg				
		6310.0 "				
		375.2 kg mit 367.0 "				"

Bei der Umsetzung ohne Ölrückführung beträgt sonach die Menge der erzeugten Alkohole bezogen auf das neugebildete Produkt 24 %, während sie mit Ölrückführung 98 % ausmacht.

Beispiel 2.

Durch einen Röhrenofen, dessen Rohre einen Durchmesser von 20 mm haben und mit 600 Liter eines Eisenkatalysators

gefüllt sind, der durch gleichzeitige Fällung von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd gewonnen wurde, wird bei 220° und unter einem Druck von 20 at mit einem stündlichen Durchsatz von 180 cbm (entsprechend einer Belastung von 300 Liter Gas je Liter Katalysator) ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff geleitet. Die überschüssige Wärme wird durch mittelbaren Wärmeaustausch mit verdampfendem Wasser abgeführt.

Führt man die Behandlung in der bisher üblichen Weise ohne Zusatz mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe durch, so erhält man während einer Betriebszeit von 17 Tagen je cbm Gas 58,2 g eines Produktes mit der in untenstehender Tabelle unter A angegebenen Zusammensetzung.

Führt man jedoch gemäß der Erfindung unter sonst gleichen Bedingungen und während der gleichen Betriebszeit eine von 200 bis 220° siedende Fraktion eines Produktes, das durch Spalten von Kogasin erhalten wurde, mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 0,275 Liter (der flüssig gemessenen Fraktion) je Liter Katalysatorraum (im vorliegenden Falle stündlich 163,8 Liter und insgesamt 50 124,6 kg) wieder zurück, so erhält man je cbm Gas 58,0 g eines Produktes mit der in folgender Tabelle unter B angegebenen Zusammensetzung:

	A	Alkohol- gehalt	B	Alkohol- gehalt
Gasol	333,0 kg	0,0 kg	450,6 kg	0,0 kg
Durch Aktivkohle aufgef. Öl	519,0 "	10,4 "	348,9 "	7,0 "
Anteile siedend bis 200°	1416 "	335,0 "	2691,0 "	384,5 "
" " von 200 bis 220°	132,6 "	31,3 "	47373,0 "	400,0 "
" " " 220 " 230°	122,4 "	24,5 "	432,0 "	43,2 "
" " " 230 " 350°	567,0 "	142,0 "	1059,0 "	164,0 "
" " über 350°	1041,0 "	80,2 "	1899,0 "	100,5 "
Katalysator-Extrakt	141,0 "	20,0 "	135,0 "	16,0 "
	4272,0 "	643,4 "	54388,5 "	1115,2 "
			<u>-50124,6 "</u>	
			4263,9 kg	

Sonach wird bei der Arbeitsweise mit Ölrückführung insgesamt beinahe die doppelte Menge an Alkoholen gewonnen als ohne Ölrückführung.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu sauerstoffhaltigen organischen Produkten neben Kohlenwasserstoffen bei mässig erhöhten Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass man unter Zusatz mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe arbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das durch die Umsetzung erhaltene Gemisch von sauerstoffhaltigen Produkten befreit und die mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe oder Anteile davon wieder über den Katalysator führt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart zusätzlicher Olefine vornimmt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man beim Arbeiten in mehreren Stufen von dem aus einer vorhergehenden Stufe kommenden Reaktionsgemisch nur die höhersiedenden Anteile entfernt und die nicht umgesetzten Gase zusammen mit niedrigsiedenden Anteilen, die vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehen, der nächsten Stufe zuführt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kohlenwasserstoffe mit 3 und 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls auch die Benzinkohlenwasserstoffe oder einen wesentlichen Teil davon in dem weiter umzusetzenden Gas belässt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT