

Alte R. Bruch

Geheim!

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft

1. Dies ist ein Staatsgeheimnis im Sinne des § 32 StGB.
2. Aufbewahrung unter Verantwortung des Empfängers unter gesichertem Verschluss.

138001619

Unser Zeichen: O.Z. 13010

Ludwigshafen a. Rh., den 24. September 1941
J/R

3042-138

30/402

770503 *IVd/120*

eingesandt am 25.9.41

Erfinder:

Dr. Wenzel

Dr. Hünker

Dr. Reisinger

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen in geringer Menge flüssige und feste sauerstoffhaltige organische Verbindungen, insbesondere Alkohole, gebildet werden, wenn man Eisen enthaltende Katalysatoren verwendet und hierbei unter den üblichen Bedingungen arbeitet, d.h. bei Temperaturen von etwa 260 bis 320° oder höher und vorzugsweise bei erhöhtem Druck. Diese Verbindungen wurden bisher im allgemeinen als unerwünschte Verunreinigung der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe angesehen und daher, soweit dies erforderlich erschien, aus dem Syntheseerzeugnis, z.B. durch Behandlung bei erhöhter Temperatur mit wasserabspaltenden Katalysatoren, entfernt.

Es wurde nun gefunden, dass beim Arbeiten mit besonders wirksamen Eisenkatalysatoren bei Temperaturen unter 250° - die bisher üblichen Eisenkatalysatoren führen erst bei Temperaturen über 260° zu einer befriedigenden Umsetzung - Erzeugnisse mit so hohem Gehalt an flüssigen und festen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, insbesondere Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen gebildet werden, dass diese Behandlung mit gutem Erfolg für die Herstellung dieser sauerstoffhaltigen Verbindungen benutzt werden kann.

Solche besonders wirksamen Eisenkatalysatoren, die bei Temperaturen unter 250° , insbesondere zwischen 180 und 230° , Erzeugnisse mit hohem Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen liefern und auch eine genügend lange Lebensdauer haben, kann man in einfacher Weise herstellen, wenn man an sich bekannte Eisenkatalysatoren, wie die sogenannten Schmelzkatalysatoren, Sinterkatalysatoren, Skelettkatalysatoren oder Fällungskatalysatoren, in der Weise reduziert, dass man das reduzierende Gas mit einer Geschwindigkeit von stündlich mehr als 500 cbm, vorzugsweise mehr als 800 cbm, z.B. von 1000 , 2000 , 3000 cbm oder noch mehr, je cbm Katalysator über diesen leitet.

Je nach der je Zeiteinheit angewandten Menge des reduzierenden Gases kann die zur Reduktion erforderliche Behandlungszeit verschieden sein. Diese wird im allgemeinen so gewählt, dass das Produkt aus der Durchsatzgeschwindigkeit, ausgedrückt in cbm Gas je Stunde und cbm Katalysator, und der Zeit in Tagen mindestens 1000 , z.B. 2000 , 3000 , 5000 , 10000 oder mehr, beträgt.

Die sogenannten Schmelzkatalysatoren werden bekanntlich dadurch gewonnen, dass man Eisen, zweckmässig mit einem aktivierenden Zusatz, wie Aluminiumoxyd, Zinkoxyd, Alkali, Titan oder Silicium oder deren Verbindungen, im Sauerstoffstrom verbrennt und das gebildete Eisenoxyduloxyd nach Erkalten reduziert, die sogenannten Sinterkatalysatoren dadurch, dass man Eisenpulver oder poröses Eisen oder eine reduzierbare Eisenverbindung, gegebenenfalls nach Zusatz eines aktivierenden Stoffes, wie Alkaliborat, bis zum Sintern erhitzt und bei Verwendung einer Eisenverbindung diese anschliessend reduziert (auch wenn man von metallischem Eisen ausgeht, ist eine Behandlung mit einem reduzierenden Gas während des Sinterns oder danach vorteilhaft), die

Skelettkatalysatoren dadurch, dass man Eisen mit einem anderen Metall, z.B. Aluminium, legiert und das Metall, z.B. bei Verwendung von Aluminium mit Alkali, herauslöst, die Fällungskatalysatoren dadurch, dass man Eisen in Form einer schwerlöslichen und reduzierbaren Eisenverbindung aus seinen Salzlösungen fällt und die gefällte Verbindung nach Abtrennen und Trocknen reduziert.

Die Reduktionstemperatur ist verschieden, je nachdem man Fällungskatalysatoren oder sogenannte dichte Katalysatoren, d.h. Schmelzkatalysatoren, Sinterkatalysatoren oder Skelettkatalysatoren, verwendet. Man kann die Reduktion bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen, insbesondere unter 450° , z.B. bei 370 bis 420° , ausführen; doch kann man auch bei etwas höheren Temperaturen, z.B. zwischen 350 und 600° , insbesondere zwischen 380 und 550° arbeiten, aber auch noch wesentlich höhere Temperaturen, z.B. 800° , anwenden.

Die Katalysatoren können bei der Reduktion in Bewegung ~~gehalten werden, oder auch in ruhendem Zustand bleiben.~~ Die Schicht-
höhe des ruhenden Katalysators geht zweckmässig nicht über 1,50 m
hinaus. Vorteilhaft arbeitet man mit noch niedrigeren Schichten von z.B. 80 oder 40 cm Höhe.

Bei der Reduktion gebildetes Wasser wird von dem grossen Überschuss an Wasserstoff schnell fortgetragen. Führt man stets frischen Wasserstoff zu und kann man den erhaltenen wasserhaltigen Wasserstoff für einen anderen Zweck verwenden, so erübrigt sich eine Entfernung des Wassers. In vielen Fällen wird aber eine solche Verwendungsmöglichkeit nicht gegeben sein. Man wird dann aus wirtschaftlichen Gründen den Wasserstoff nach Entfernung des Wassers zurückführen. Grössere Mengen Wasser können durch Kühlen, kleinere Mengen durch

Überleiten über feste oder flüssige Trockenmittel, wie Kieselgel und andere Gele oder Chlorcalcium, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Glycerin usw., entfernt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass durch die Trockenmittel keine schädlichen Verunreinigungen in den Kreislauf des reduzierenden Gases gebracht werden.

Dieses reduzierende Gas kann neben Wasserstoff auch andere Bestandteile, wie Stickstoff, Ammoniak usw., enthalten, die auch in grösserer Menge vorliegen können. Die nach der Erfindung bei der Reduktion einzuhaltende Durchsatzgeschwindigkeit bezieht sich dann nicht auf das gesamte Gas, sondern nur auf den darin enthaltenen Wasserstoff.

Ob man die Reduktion in dem Syntheseofen selbst oder in einem besonderen Reduktionsofen vornimmt, hängt insbesondere davon ab, bei welcher Temperatur man reduziert und von welcher Bauart der Syntheseofen ist. Ist dieser als Dampfkessel für beschränkte Drucke ausgebildet, so kann man ihn im allgemeinen ohne Schädigung nicht auf Temperaturen über 230° erhitzen. Wird also die Reduktion bei wesentlich höheren Temperaturen ausgeführt, so verwendet man hierfür einen besonderen Reduktionsofen und sorgt dann dafür, dass der reduzierte Katalysator bei seiner Überführung in den Syntheseofen nicht mit Luft in Berührung kommt. Bei Verwendung von Syntheseöfen anderer Konstruktion, die auf höhere Temperaturen gebracht werden können, kann man die Reduktion auch in diesen selbst (unabhängig von der eingehaltenen Reduktionstemperatur) vornehmen.

Die Abhängigkeit der Umsetzungstemperatur von der Durchsatzgeschwindigkeit des reduzierenden Gases geht z.B. aus der folgenden Tabelle hervor, die die Temperaturen zeigt, bei denen bei Verwen-

dung solcher mit Aluminiumoxyd und Kaliumoxyd aktivierter Katalysatoren, die durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom aber unter verschiedenen Durchsatzgeschwindigkeiten des reduzierenden Gases erhalten werden, die Synthese unter Bildung eines Endgases mit 30% Kohlensäure verläuft.

cbm Reduktionsgas stündlich je cbm Katalysator	Synthesetemperatur
100	275°
500	234°
1000	220°
3000	217°
10000	213°

Es wurde weiter gefunden, dass man besonders hohe Ausbeuten an flüssigen und festen sauerstoffhaltigen Verbindungen erhält, wenn man den Gehalt der Gase an in jeder Stufe neugebildeter Kohlensäure niedrig (etwa unter 20%, bezogen auf die gasförmigen Anteile der den Umsetzungsraum durchströmenden Stoffe) hält und zweckmässig nicht über 15% kommen lässt. Dies erreicht man z.B. dadurch, dass man bei einem Durchgang durch eine Stufe nur einen geringen Teil des Gases sich umsetzen lässt.

Unter "Durchgang des Synthesegases durch eine Stufe" ist hier die Behandlung in einem Katalysatorraum ohne Zwischenabscheidung erheblicher Mengen des gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisses zu verstehen. Da wegen des nach der Erfindung eingehaltenen geringen Umsatzes ein Endgas mit noch erheblichem Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff erhalten wird, dessen weitere Verwertung zur Herstellung flüssiger und fester sauerstoffhaltiger Verbindungen neben mehrglied-

rigen Kohlenwasserstoffen erwünscht ist, setzt man das Endgas nach Abscheidung wenigstens eines Teils, vorteilhaft der Gesamtmenge, der flüssigen und festen Erzeugnisse, gegebenenfalls auch der Kohlensäure und der mehrgliedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, in einer oder mehreren anschliessenden Stufen weiter um oder führt es (nach entsprechender Aufarbeitung) in den gleichen Katalysatorraum zurück. Im letzten Fall zieht man zweckmässig fortlaufend oder nach zeitlichen Abständen einen Teil des Kreislaufgases ab, da dieses sonst zu stark an Gasen, wie Methan, angereichert würde, die bei der Entfernung der Kohlensäure und der mehrgliedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe (am besten mittels Aktivkohle) nicht mit abgeschieden werden.

Es empfiehlt sich sowohl bei der Behandlung in mehreren Stufen wie beim Kreislaufverfahren vor der weiteren Umsetzung der Restgase die Kohlensäure wie auch die mehrgliedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe zu entfernen, weil in ihrer Gegenwart höhere Temperaturen eingehalten werden müssen, bei denen die erwünschte Bildung sauerstoffhaltiger Erzeugnisse zugunsten der mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt wird. Wenn z.B. mit einem in der oben angegebenen Weise hergestellten Eisenkatalysator und 10% Kohlensäure im Endgas die Synthesetemperatur bei 184° liegt, so liegt sie unter den gleichen Bedingungen, aber mit 15% Kohlensäure im Endgas bei 194° , mit 25% Kohlensäure im Endgas bei 208° , mit 30% Kohlensäure im Endgas bei 214° und mit 45% Kohlensäure im Endgas bei 234° .

Der Umsatz des Synthesegases bzw. die Kohlensäurebildung wird durch Wahl einer geeigneten, beschränkten Verweilzeit des Gases oder -bei gegebener Durchsatzgeschwindigkeit des Gases- durch Benutzung einer entsprechend niedrigeren Katalysatorschicht in jeder

Stufe, besonders aber durch eine entsprechende Einstellung der Temperatur, niedrig gehalten. Die geeignete Verweilzeit bzw. Katalysatorschichthöhe hängt weitgehend von der Temperatur, dem Druck, der Wirksamkeit des Katalysators und auch von anderen Bedingungen, z.B. der Zusammensetzung des Ausgangsgases, ab. Sie wird am besten durch einen Vorversuch bestimmt. Im allgemeinen kommen Verweilzeiten von 4 bis 400 Sekunden, bezogen auf alle Stufen, und bei der bevorzugten stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 70 bis 500 cbm Gas je cbm Katalysatorraum Katalysatorschichthöhen von 0,5 bis 5 m in Betracht.

Zwischen den einzelnen Stufen braucht man die Kohlensäure nicht restlos zu entfernen. Es genügt, wenn man sie auf eine geringe Konzentration bringt. Es ist dementsprechend auch nicht erforderlich, bei der Abscheidung der Kohlensäure mit Druckwasser dieses zur Wiederbelebung vollständig von Kohlensäure, z.B. durch Erhitzen oder Einblasen von Luft, zu befreien. Es genügt, wenn man hierzu das Druckwasser entspannt und dann wieder verwendet wie in dem Patent ... (Anmeldung I-70 455 IVd/12 o) beschrieben. Dies hat den weiteren Vorteil, dass erhebliche Mengen gasförmiger mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe (Gasol), die in dem entspannten Druckwasser noch gelöst sind, nicht durch Einblasen von Luft verloren gehen, sondern bei der Wiederverwendung des Druckwassers zur Kohlensäureentfernung von dem Strom der Synthesegase aufgenommen und nach der letzten Umsetzungsstufe mit diesen gemeinsam aufgearbeitet werden.

Es ist ferner vorteilhaft, ein Synthesegas zu verwenden, das einen nicht zu geringen Kohlenoxydgehalt im Vergleich mit der Wasserstoffmenge hat; denn es hat sich gezeigt, dass die Bildung der erwünschten flüssigen und festen sauerstoffhaltigen Verbindung mit stei-

gendem Kohlenoxydgehalt im Gas wächst. Man arbeitet daher im allgemeinen mit Gasen, die raummässig auf einen Teil Kohlenoxyd weniger als 2 Teile, vorzugsweise weniger als 1,2 Teile Wasserstoff enthalten.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 170° und 250° , insbesondere zwischen 180° und 230° , z.B. bei 220° , 210° , 205° oder darunter, durchgeführt. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck arbeiten; am besten hält man Drucke zwischen 12 und 25 at ein.

Bei Einhaltung der erwähnten Bedingungen verläuft die Umsetzung im wesentlichen in der Weise, dass ausser den erwünschten Erzeugnissen als Nebenprodukt hauptsächlich Kohlensäure entsteht, während die Bildung von Wasser demgegenüber zurücktritt. Immerhin entsteht Wasser in so wesentlicher Menge, dass bei der Abscheidung der flüssigen und festen Erzeugnisse auch eine Schicht Wasser unter der aus Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen organischen Produkten bestehenden (öiligen) Schicht auftritt, die nicht unerhebliche Anteile gasförmiger Kohlenwasserstoffe sowie niedrigmolekularer Alkohole, gegebenenfalls auch Säuren, Aldehyde, Ketone usw., gelöst enthält. Zur Aufarbeitung dieser wässrigen Schicht empfiehlt es sich, sie vor der Abtrennung von der öiligen Schicht, d.h. gemeinsam mit dieser, von den niedrigsiedenden Bestandteilen, insbesondere den gelösten gasförmigen Kohlenwasserstoffen, durch Entspannung und bzw. oder Erhitzen zu befreien. Durch diese teilweise gemeinsame Aufarbeitung der beiden Schichten kann man die Behandlung wesentlich vereinfachen. Überraschenderweise stört es dabei nicht, dass die beiden Flüssigkeitsschichten sehr verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften, insbesondere ein abweichendes Siedeverhalten, verschiedene spezifi-

sche Wärmen, Verdampfungswärmen usw., haben.

Es kann auch erwünscht sein, einzelne Fraktionen der flüssigen und festen Umsetzungserzeugnisse möglichst frei von sauerstoffhaltigen Verbindungen zu erhalten, besonders wenn die Fraktionen als Treibstoffe, z.B. als Dieselöle, verwendet werden sollen. Dann unterwirft man diese Fraktionen oder solche Anteile, die man durch Abtrennen der Hauptmenge der sauerstoffhaltigen Verbindungen (z.B. durch Herauslösen mit einem vorzugsweise leicht flüchtigen Mittel, wie Methanol, nach Patent (Anmeldung I 68 936 IVd/12 o)) erhalten hat, vorteilhaft einer Destillation bei so hohen Temperaturen, dass die Alkohole (hauptsächlich unter Wasserabspaltung) zersetzt werden, wobei man aber zweckmässig nicht auf Temperaturen über 420° erhitzt. Hierzu kommen Temperaturen über 250° , insbesondere solche zwischen 300 und 400° , in Betracht. Durch die Anwesenheit von eisenhaltigen Stoffen in feiner Verteilung, wie Rost, reduziertem metallischem Eisenpulver usw., kann man die Zersetzung der sauerstoffhaltiger Anteile in den Erzeugnissen noch wesentlich beschleunigen.

Beispiel 1.

Man stellt einen Katalysator für die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff her durch Schmelzen von mit Aluminiumnitrat und Kaliumnitrat versetztem Eisen im Sauerstoffstrom und 48-stündiges Reduzieren der nach Erstarren zerkleinerten Schmelze mit Wasserstoff, der mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 3000 Liter je Liter Katalysator zugeführt wird. Man füllt dann den reduzierten Katalysator in 4 hintereinandergeschaltete Plattenöfen mit 7,5 mm Plattenabstand und leitet dann bei 26 at ein Gas von der folgenden Zusammensetzung:

Kohlenoxyd	53%
Wasserstoff	43%
Kohlensäure	3%
Methan	0,5%
Stickstoff	0,5%

durch diese Öfen mit einer in jedem von ihnen eingehaltenen stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 350 cbm je cbm Katalysatorraum, wobei die Temperatur im ersten Ofen 182° , im zweiten Ofen 184° , im dritten Ofen 190° und im vierten Ofen 198° beträgt. Von dem Gas werden stündlich je Liter Katalysator 150 Liter umgesetzt. Zwischen den einzelnen Stufen werden die bei 25° flüssigen und festen Erzeugnisse und durch Waschen mit Druckwasser auch die Hauptmenge der Kohlensäure (bis auf etwa 3%) abgeschieden. Nach jedem Ofen enthält das von flüssigen und festen Anteilen befreite Gas auf diese Weise etwa 15% Kohlensäure. Die Abscheidung der flüssigen und festen Anteile wird in zwei aufeinanderfolgenden Stufen vorgenommen, nämlich in einem Heissabscheider, in dem sich ein Erzeugnis mit einem Tropfpunkt von 90° ansammelt, und in einem Kaltabscheider, in dem der übrige Teil der im Heissabscheider nicht abgetrennten flüssigen Anteile aufgefangen wird. Das Gasol, das in einer Menge von etwa 10% des Gewichts der flüssigen und festen Erzeugnisse gebildet wird, wird nach der letzten Stufe unter gewöhnlichem Druck in einer Aktiv-Kohle-Anlage abgetrennt.

Die Menge der aus einem N cbm Gas gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse beträgt 150 g, dazu kommen 15 g Gasol; die Gesamtausbeute je N cbm Gas beträgt also 165 g. In den flüssigen und festen Erzeugnissen sind 42% Alkohole enthalten; die zwischen 230 und 350° siedende Fraktion enthält 51,5% Alkohole. Die Kontraktion über alle 4 Umsetzungsstufen beträgt 86%.

Beispiel 2.

Ein in derselben Weise wie nach Beispiel 1 hergestellter Katalysator wird in 3 hintereinandergeschaltete, mit Wasser gekühlte Röhrenöfen gefüllt, deren einzelne Rohre einen inneren Durchmesser von 14 mm haben.

Durch diese Öfen, deren Katalysatorräume sich verhalten wie die eintretenden Gasmengen, wird dann ein Gas von der gleichen Zusammensetzung wie nach Beispiel 1 bei 20 at Druck mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 450 cbm je cbm Katalysatorraum geleitet, wobei die Temperatur im ersten Ofen 187° , im zweiten Ofen 196° und im dritten Ofen 208° beträgt. Zwischen den einzelnen Stufen werden die flüssigen und festen Erzeugnisse und auch die Hauptmenge der Kohlensäure (bis auf etwa 3%) abgeschieden. Nach jedem Ofen enthält das von flüssigen und festen Anteilen befreite Gas etwa 20% Kohlensäure. Die Abscheidung der flüssigen und festen Anteile und des Gasols sowie der Kohlensäure geschieht wie nach dem vorhergehenden Beispiel.

Von dem Gas werden (über alle Stufen berechnet) stündlich 250 cbm je cbm Katalysator umgesetzt. Die Menge der gesamten aus einem N cbm Gas gebildeten Erzeugnisse (flüssige und feste Erzeugnisse einschliesslich Gasol) beträgt 154g. In den flüssigen und festen Erzeugnissen sind 32% Alkohole enthalten; die zwischen 230° und 350° siedende Fraktion enthält 41,7% Alkohole. Die Kontraktion über alle 3 Umsetzungsstufen beträgt etwa 80%.

Patentanspruch.

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu flüssigen und festen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen unter 250° , zweckmässig zwischen 180 und 230° , ein mindestens 30% Kohlenoxyd enthaltendes Gas mit Eisenkatalysatoren umsetzt, die mit einem reduzierenden Gas unter Einhalten einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von mehr als 500 cbm je cbm Katalysator reduziert wurden, und dass man durch Einstellen der Temperatur in jedem Durchgang des Gases durch eine Stufe den Gehalt an neugebildeter Kohlensäure (bezogen auf das von flüssigen und festen Erzeugnissen freie Endgas) auf nicht mehr als 20%, zweckmässig nicht mehr als 15%, kommen lässt.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT