

140001640

H. H. H. H. H.

G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaftBefürworter:Dr. H. H. H.
Dr. H. H. H.Patent antrag.

Z. 71916 IV d/120.

Unser Zeichen: O.Z. 13 345 J/B1

Ludwigshafen a.Rh., den 27. März 1942

30/4.02

3042-140

Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben sauerstoffhaltigen Derivaten von Kohlenwasserstoffen, wie Alkoholen, Säuren, Aldehyden, Ketonen usw., in Gegenwart von Katalysatoren durchführen kann, die als wirksamen Bestandteil Eisen, gegebenenfalls zusammen mit aktivierenden Zusätzen, enthalten. Man hat auch schon vorgeschlagen, diese Umsetzung in der Weise auszuführen, dass der Sauerstoffgehalt des sich umsetzenden Kohlenoxyds, soweit er nicht an der Bildung der flüssigen und festen Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen teilnimmt, in Form von Kohlensäure gebunden wird, und gleichzeitig dafür zu sorgen, dass bei einmaligem Überleiten des Synthesegases über den Katalysator nicht mehr als 20 %, zweckmässig nicht mehr als 15 % Kohlensäure im Endgas auftreten. Dies erreicht man insbesondere durch Einhalten niedriger Temperaturen, z.B. von weniger als 250°, Anwendung begrenzter Verweilzeiten bei jedem Durchgang des Gases durch einen Katalysatorraum und - zwecks vollständiger Ausnutzung des Gases - Behandlung desselben in mehreren Stufen, zweckmässig unter Auswaschen der Kohlensäure nach jeder Stufe. Vorteilhaft geht man von Gasen aus, die raummässig auf einen Teil Kohlenoxyd weniger als 2 Teil-

e, vorzugsweise weniger als 1.2 Teile Wasserstoff enthalten. Man erhält dabei erhöhte Anteile an flüssigen und festen Sauerstoffderivaten. Im einzelnen sind die hierfür geeigneten Bedingungen näher in dem Patent ... (Anmeldung I 70 503 IVd/12 o vom 25. September 1941) beschrieben.

Es ist weiter aus früheren Versuchen bekannt, die zwar ebenfalls mit Eisenkatalysatoren, aber nicht unter bevorzugter Bildung von Kohlensäure anstelle von Wasser und gleichzeitiger Beschränkung dieser Kohlensäurebildung auf nicht mehr als 20 % in einem Durchgang und bei höheren Temperaturen von z.B. 250 bis 350° durchgeführt wurden, dass die Bildung der flüssigen und festen Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen mit der Erhöhung der Drucke zunimmt. Wollte man die Ausbeute an diesen Sauerstoffderivaten auch bei der Behandlung bei den tieferen Temperaturen und den weiteren besonderen, oben erwähnten Bedingungen erhöhen, so erschien es demnach zweckmässig, auch in diesem Fall bei hohen Drucken zu arbeiten.

Hierbei treten jedoch erhebliche Nachteile auf. Es hat sich gezeigt, dass mit sehr wirksamen Eisenkatalysatoren, wie sie für die Bildung hoher Anteile an Sauerstoffderivaten neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen verwendet werden müssen, und unter den übrigen hierfür günstigen Bedingungen sehr leicht Russbildung oder Harzbildung eintritt, und die Katalysatoren infolgedessen bald in ihrer Wirksamkeit nachlassen, wenn man bei hohen Drucken von z.B. 100 oder 200 at arbeitet.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erwähnte Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere wenn daneben erhebliche Anteile flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen gebildet werden, in Gegenwart von Eisen enthaltenden Katalysatoren und in der Gasphase, d.h. ohne Benetzung der Katalysatoren mit zusätzlicher Flüssigkeit, sehr

vorteilhaft durchgeführt werden kann und die Katalysatoren dabei sehr lang wirksam sind, wenn man nur mässig erhöhte Drucke zwischen etwa 10 und 35 at, vorzugsweise zwischen 12 und 25 at, anwendet. Der Kohlenoxydpartialdruck liegt dabei zweckmässig nicht über 18 at.

Die für die Umsetzung verwendbaren Eisenkatalysatoren können in sehr verschiedener Weise hergestellt werden. Man kann sogenannte Schmelzkatalysatoren ebenso wie Sinterkatalysatoren, Skelettkatalysatoren oder Fällungskatalysatoren verwenden. Die Schmelzkatalysatoren werden bekanntlich durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom und anschliessendes Reduzieren des dabei gebildeten Eisenoxyduloxys hergestellt, die Sinterkatalysatoren durch Sintern von Eisenpulver oder pulverförmigen reduzierbaren Eisenverbindungen, die anschliessend reduziert werden, die Skelettkatalysatoren durch Legieren von Eisen mit einem anderen Metall, z.B. Aluminium, und Herauslösen des letzteren, z.B. bei Verwendung von Aluminium mit Alkali, die Fällungskatalysatoren durch Fällen von Eisen aus der Lösung eines seiner Salze in Form einer schwerlöslichen Eisenverbindung und Reduzieren des gewaschenen und getrockneten Niederschlags. Die genannten Katalysatoren können aktivierende Zusätze, wie z.B. Silicium, Titan, Aluminiumoxyd oder Alkaliverbindungen, enthalten. Die Fällungskatalysatoren können ausserdem auf Träger, z.B. Kieselgur, Silikate, Aluminiumoxyd und dgl., aufgebracht werden.

Die Katalysatoren können in verschiedener Form vorliegen. Am besten verwendet man sie in Form von Stücken, die in den Umsetzungsraum gefüllt werden. Auch die Schichthöhe des Katalysators kann verschieden sein, sie kann z.B. 1 m betragen oder, besonders beim Umwälzen grösserer Mengen Gas, auch 2 m oder 5m oder mehr. In manchen Fällen, z.B. wenn man grössere Mengen höhermolekularer Erzeugnisse herstellen will, wird die Schichthöhe nicht über 2.50 m gewählt. In den einzelnen Umsetzungsstufen können die Schichthöhen gleich oder verschie-

den sein.

Die Umsetzungstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 150 und 250°; vorteilhaft hält man Temperaturen zwischen 180 und 230° ein. Sind beim Arbeiten in mehreren Stufen die übrigen Bedingungen, wie Natur und Wirksamkeit des Katalysators, Druck usw., die gleichen, so wählt man zweckmässig gleiche oder nahe beieinanderliegende Temperaturen. Jedoch liegen in manchen Fällen, besonders wenn das Gas sich im Laufe der einzelnen Stufen erheblich an inerten Bestandteilen anreichert, die Temperaturen in den späteren Stufen höher als in den vorhergehenden. Es kann auch vorteilhaft sein, in der letzten Stufe bei einer erheblich höheren Temperatur als vorher zu arbeiten, wenn der Rest des in dem Gas noch vorhandenen Kohlenoxyds und Wasserstoffs möglichst vollständig umgesetzt werden soll.

Die überschüssige Umsetzungswärme soll zur Vermeidung einer unzulässigen Erwärmung des Katalysators mindestens so schnell abgeführt werden, wie dies bei einem mit Katalysator gefüllten und von verdampfendem Wasser als Kühlmittel umgebenen Rohr von 16 mm lichter Weite der Fall ist. Man kann hierzu in verschiedener Weise verfahren, z.B. das Gas sehr schnell umwälzen, wobei das austretende Gas nach Abzweigen einer kleinen, dem Frischgas entsprechenden Menge bis auf die am Eintritt in den Umsetzungsraum herrschende Temperatur gekühlt und wieder zurückgeführt wird, oder die Umsetzung in Öfen durchführen, in denen als Kühlmittel dienendes, verdampfendes Wasser durch ein Röhrensystem oder durch in geringen Abständen voneinander angeordnete Taschen geleitet wird, während die Umsetzung in dem mit dem Katalysator gefüllten Zwischenraum stattfindet. Einem Röhrenofen der angeführten Kennzeichnung ist ein Plattenofen mit 11.5 mm Plattenabstand und durch die Platten gezogenen Rohren, in denen sich verdampfendes Wasser befindet, gleichwertig. Sehr vorteilhaft verwendet man mit Katalysatoren gefüllte Rohre von z.B. 14 mm lichter Weite, die durch ausserhalb der Rohrwan-

zung verdampfendes Wasser gekühlt werden. Die Rohre können auch einen zylindrischen Verdrängungskörper, z.B. ein Rohr von kleinerem Durchmesser, enthalten, sodass zur Aufnahme des Katalysators nur ein Ringraum zur Verfügung steht, wobei dann verdampfendes Wasser sich auch im Inneren des Verdrängungskörpers befinden kann. Der Ring kann hier z.B. etwa 12 mm breit sein. Anstelle von verdampfendem Wasser können auch andere verdampfende Flüssigkeiten, z.B. Kohlenwasserstoffe, als Kühlmittel dienen. Man kann auch ein bei den eingehaltenen Bedingungen nicht oder nur wenig verdampfendes Kühlmittel, wie z.B. Diphenyl, anwenden, das man jedoch in regem Umlauf halten muss, damit es die überschüssige Wärme ebenso wirkungsvoll aufnimmt wie eine verdampfende Flüssigkeit.

Die Durchführung der Umsetzung in mehreren Stufen ist derjenigen in nur einer Stufe vorzuziehen, weil bei der gewünschten Beschränkung der Kohlensäurebildung auf nicht über 20 % des Gehalts der Endgase das zugeführte Gas in einer Stufe nicht in ausreichendem Masse umgesetzt wird, wenn man es nicht mehrere Male umwälzt. Zweckmässig arbeitet man in mehr als 2 Stufen. In den einzelnen Stufen können die gleichen oder verschiedene der obengenannten Ofensysteme angewandt werden.

Hinter den einzelnen Stufen werden die gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse ganz oder teilweise abgeschieden. Auch die daneben gebildeten Gase, wie Kohlensäure und Methan, können nach den einzelnen Stufen entfernt werden, die Kohlensäure z.B. durch Waschen mit Wasser unter Druck; man kann sie aber auch in dem Gas belassen und mit zur nächsten Stufe führen.

Wie bereits erwähnt, wird die beschriebene Arbeitsweise besonders vorteilhaft dann angewandt, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff in der Weise umgesetzt werden, dass neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erhebliche Anteile (mehr als etwa 25 %, im allgemeinen 40 - 45 %) flüs-

sige und feste wasserstoffhaltige organische Verbindungen gebildet werden.

Beispiel.

In einen mit einem Eisenschmelzkatalysator gefüllten Röhrenofen, dessen Rohre eine lichte Weite von 14 mm haben und mit siedendem Wasser gekühlt werden, wird ein kohlenoxydreiches, von schädlichen Verunreinigungen befreites Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0,8$) bei 25 at (12.5 at Kohlenoxydpartialdruck) und 198° mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von dem 350-fachen des Katalysatorvolumens geleitet (die Umsetzung findet in der Gasphase statt), wobei stündlich das 150-fache Katalysatorvolumen an Gas (bezogen auf Normalbedingungen) umgesetzt wird. Das von oben eintretende Gas verlässt den Synthesofen unten gemeinsam mit den gebildeten Erzeugnissen.

Diese enthalten insgesamt 55 % Alkohole und in ihrer zwischen 230 und 350° siedenden Fraktion 58 % Alkohole. Das von den flüssigen und festen Erzeugnissen befreite Endgas enthält 15 % Kohlendioxyd und 2.8 % Methan. Der Katalysator liefert auch nach 2 1/2 monatiger Betriebszeit ein praktisch unverändertes Erzeugnis bei gleichbleibender Temperatur.

Behandelt man jedoch das gleiche Gas in Gegenwart desselben Katalysators ebenfalls unter Einhalten eines Kohlendioxydgehaltes von 15 % im Endgas, aber abweichend von der beschriebenen Arbeitsweise bei 40 at, so muss man die Temperatur im Laufe von 22 Tagen von 189 auf 220° erhöhen, um den gleichen Umsatz wie vorher zu erhalten. Nach dieser Zeit zeigt der Katalysator eine leichte Russabscheidung. Nach 14-tägiger Versuchsdauer enthalten die gewonnenen flüssigen und festen Erzeugnisse 45 %, ihre zwischen 230 und 350° siedende Fraktion 43 % Alkohole. Das Endgas enthält 8 % Methan.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen aber in noch stär-

kerer Abweichung von dem beschriebenen Verfahren bei 80 at, so muss innerhalb von 18 Tagen die Temperatur von 192 auf 229° erhöht werden. Der Katalysator ist nach dieser Zeit vollständig verrusst. Ein nach etwa 10 Tagen entnommenes Erzeugnis enthält ebenso wie die Fraktion von 230 bis 320° 28 % Alkohole. Im Endgas werden 14 % Methan festgestellt.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben erheblichen Anteilen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Eisenkatalysatoren ohne Benetzung der Katalysatoren mit zusätzlicher Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man bei mittleren Drucken unter mindestens ebenso schneller Abführung der überschüssigen Umsetzungswärme arbeitet, wie dies bei einem mit Katalysator gefüllten und von verdampfendem Wasser als Kühlmittel umgebenen Rohr von 16 mm lichter Weite der Fall ist.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Drucke zwischen etwa 10 und 35 at, vorzugsweise zwischen 12 und 25 at, anwendet.

3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenoxydpartialdruck nicht über 18 at liegt.

4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in mehreren Stufen, vorzugsweise in mehr als zwei Stufen durchführt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT.