

140001647 *Alfred D. Brown*

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Gefinder:
Dr. Heppel
Dr. Huetzer

Patent anw.
7.71.317 IVd/120

Unser Zeichen: O.Z. 13 346 J/B1

Ludwigshafen a.Rh., den 27. März 1942

30/4.02

3042-141

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 Teile, 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 bei der genannten Umsetzung zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls neben flüssigen und festen Sauerstoffderivaten von

Kohlenwasserstoffen, die genannten Nachteile nicht eintreten, wenn man bei diesen hohen Drucken die Katalysatoren mit einer zusätzlichen Flüssigkeit benetzt. Dies kann sowohl dadurch geschehen, dass man statt in der sonst üblichen Gasphase in der flüssigen Phase arbeitet, d.h. den Katalysatorraum mit einer geeigneten Flüssigkeit füllt, durch die die umzusetzenden Gase geschickt werden, oder auch nur den Katalysator mit einer solchen Flüssigkeit berieselt, wobei sich kein Flüssigkeitsspiegel im Katalysatorraum zu bilden braucht. Man kann hierzu eine Flüssigkeit, z.B. ein schweres Öl, wie Anthracenöl, verwenden, das im Umsetzungsraum nicht oder nur wenig verdampft, oder auch eine solche, die eine unter den Umsetzungsbedingungen verdampfbare, leichtsiedende Fraktion enthält oder daraus besteht. Im letzten Fall muss man natürlich stets für genügende Zufuhr neuer Flüssigkeit sorgen. Vorteilhaft verwendet man eine Fraktion der bei der Umsetzung entstandenen und zweckmässig von gegebenenfalls gleichzeitig gebildeten sauerstoffhaltigen organischen Produkten befreiten flüssigen Kohlenwasserstoffe, die man zum Umsetzungsraum zurückführt. Man kann die Kohlenwasserstoffe auch nach dem im Patent ... (Anmeldung I 66 476 IVb/12 g 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. Ebenso können die Verfahren nach den Patenten ... (Anmeldungen I 70 282 IVd/12 o vom 20. August 1941, I 61 520 IVd/12 o vom 2. Juni 1938, I 61 473 IVd/12 o vom 27. Mai 1938, I 56 290 IVc/12 o vom 4. November 1936, I 53 929 IVc/12 o vom 20. Dezember 1935 und I 53 688 IVc/12 o vom 18. November 1935) Anwendung finden. Bei blosser Benetzung des Katalysators mit Flüssigkeit ohne Bildung eines Flüssigkeitsspiegels wird zweckmässig darauf gesehen, dass die Flüssigkeit auf der ganzen Katalysatoroberfläche gleichmässig verteilt wird.

In der beschriebenen Weise kann man auch unter hohen Drucken von z.B. 100, 200, 300 at oder mehr arbeiten. Gewisse Nachteile können sich beim Arbeiten in der Gasphase auch bei Drucken oberhalb 35 at, in manchen Fällen auch schon oberhalb 30 at, ergeben. Man wendet das Verfahren daher zweckmässig auch bei diesen Drucken an, wobei der Kohlenoxydpartialdruck im allgemeinen über 18 at liegt. In den meisten Fällen genügen Gesamtdrucke bis zu 55 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 Katalysa-

tors kann verschieden sein, sie kann z.B. 1 m betragen oder, besonders beim Umwälzen grösserer Mengen Gas, auch 2 m oder 5 m 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 verschieden 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. 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 Rohrwandung 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 Innern 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. Eine weitgehende Kühlung ergibt sich auch durch die Zufuhr des flüssigen Mittels, besonders wenn dies, wie bei der Arbeitsweise nach dem Patent (Anmeldung I 66 476 IVb/12 g vom 9. Februar 1940) zu einem erheblichen Anteil oder ganz verdampft wird. Die weitere, schon vorgeschlagene Massnahme, die Temperatur dadurch auf der gewünschten Höhe zu halten, dass man die überschüssige Umsetzungswärme durch schnelles Umwälzen der Gase abführt, kommt jedoch nur dann in Betracht, wenn der Katalysator bloss mit Flüssigkeit benetzt wird, ohne dass sich ein Flüssigkeitsspiegel im Umsetzungsraum bildet, wobei übrigens zweckmässig eine Flüssigkeit verwendet wird, die eine erhebliche Menge schwer verdampfbarer Anteile enthält oder hieraus besteht, weil sich sonst infolge des raschen Gasstromes leicht trockene Stellen am Katalysator bilden, die Anlass zur Russbildung geben können.

Die zur Benetzung dienende Flüssigkeit kann man auch mehrmals im Kreislauf über den Katalysator führen, man kann sie fort-

laufend oder in zeitlichen Abständen abziehen und führt dann soviel wieder zurück als der herausgenommenen Menge abzüglich der Menge der neugebildeten Produkte entspricht.

Die Durchführung der Umsetzung in mehreren Stufen ist derjenigen in 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. Die beschriebene Arbeitsweise wird 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 %) flüssige und feste sauerstoffhaltige organische Verbindungen gebildet werden.

Beispiel 1.

In einen mit einem Eisenfällungskatalysator gefüllten Röhrenofen, dessen Rohre eine lichte Weite von 14 mm haben und von aussen mit siedendem Wasser gekühlt werden, wird ein kohlenoxydreiches, von schädlichen Verunreinigungen befreites Wassergas ($\text{CO} : \text{H} = 1 : 0.8$) bei 40 at (22 at Kohlenoxydpartialdruck) und 198° mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von dem 350-fachen des Katalysatorvolumens geleitet und gleichzeitig der Katalysator mit einem bei der gleichen Umsetzung erhaltenen, über 200° siedenden Öl be-

rieselt. Die aus dem Ofen austretenden Gase und Dämpfe gehen zuerst durch einen auf 120° gehaltenen Heissabscheider und dann durch einen 35° warmen Kaltabscheider. Das aufgefangene Kondensat wird nach Abtrennung des grössten Teils der sauerstoffhaltigen Anteile wieder in den Ofen von oben eingeleitet. (Man kann auch das Heissabscheiderprodukt allein ohne Abtrennung der Alkohole im Kreislauf führen.) Im Laufe von 2 Monaten steigt die Temperatur dabei nur von 187 auf 202°. Der Katalysator zeigt keine Russabscheidung. Das nach 36 Tagen gewonnene Erzeugnis enthält 50 %, seine von 230 bis 350° siedende Fraktion 47 % Alkohole. Im Endgas werden hierbei nur 3 % Methan festgestellt.

Behandelt man jedoch das gleiche Gas in Gegenwart desselben Katalysators ebenfalls unter Einhalten eines Kohlendioxyd-gehaltes von 15 % im Endgas und bei einem Druck von 40 at, aber abweichend von der beschriebenen Arbeitsweise ohne Zuführung von Öl, also in der reinen Gasphase, 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.

Beispiel 2.

Man arbeitet bei denselben Bedingungen wie nach Beispiel 1, jedoch bei einem Druck von 80 at und unter Zuführung einer Menge Flüssigkeit, die das zehnfache des gebildeten Erzeugnisses beträgt. Im Laufe von 1 1/2 Monaten steigt dabei die Temperatur von 189 auf 210°. Der Katalysator zeigt keine Verrussung. Das nach 36 Tagen gewonnene Erzeugnis enthält ebenso wie seine von 230 bis 350° siedende Fraktion 48 % Alkohole. Im Endgas werden

3.8 % Methan festgestellt.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen, aber abweichend von dem beschriebenen Verfahren ohne Zuführung von Flüssigkeit, 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 seine von 230 bis 320° siedende Fraktion 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, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Drucken über 30 at, zweckmässig zwischen 35 und 55 at, unter Benetzung des Katalysators mit zusätzlicher Flüssigkeit und 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 in mehreren Stufen, vorzugsweise mehr als 2 Stufen, arbeitet.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT