

H. H. Röhre offener
19/10
 1. Nach Ertragsschritt im Sinne des
 2. ...
 3. Aufbereitung unter Verwendung des Ertrags
 fängers unter geeigneten Verhältnissen

my off für 19/10 siehe 14118 Gängeg. H₂

INDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

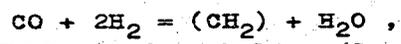
3126641 9 30 50013.0

Unser Zeichen: O.Z.14259
 Ludwigshafen a.Rh., 23.Juni 1943. J/W

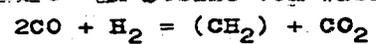
II
 5

Verfahren zur katalytischen Reduktion von Oxyden
 des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass carbonylbildende Metalle die Um-
 setzung von Oxyden des Kohlenstoffs, besonders des Kohlenoxyds,
 mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenen-
 falls neben sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, kataly-
 tisch beschleunigen. In Gegenwart von kobalthaltigen Katalysato-
 ren, die sehr häufig angewandt werden, verläuft die Umsetzung zu
 mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen annähernd nach der Gleichung:



d.h. der in dem Kohlenoxyd enthaltene Sauerstoff wird in Form von
 Wasser abgeschieden. Die Umsetzung in Gegenwart dieser Kobalt-
 katalysatoren ist insbesondere unter Anwendung von gewöhnlichem
 Druck entwickelt worden ("Fischer-Tropsch-Synthese"). Man hat
 diese Katalysatoren aber auch schon bei mittleren Drucken verwen-
 det, insbesondere um langkettige Kohlenwasserstoffe, also Paraf-
 fine herzustellen. Ausser diesen Kobaltkatalysatoren wurden schon
 mehrfach nickel- und bzw. oder eisenhaltige Katalysatoren für die
 Kohlenoxydreduktion vorgeschlagen. Von ihnen zeigen nach den bis-
 herigen Feststellungen insbesondere die Eisenkatalysatoren u.a.
 den Unterschied von den Kobaltkatalysatoren, dass in ihrer Gegen-
 wart auch Kohlensäure an Stelle von Wasser gemäss der Gleichung:



gebildet wird. Im allgemeinen verläuft die Umsetzung mit diesen
 Katalysatoren zwar nicht ausschliesslich, wohl aber weitgehend
 nach dieser Gleichung.

Es wird also ein Nebenprodukt gebildet, das gasförmig
 bleibt und beim Abkühlen der Endgase auf gewöhnliche Temperatur
 nicht abgeschieden wird. Dies ist auch der Fall bei der Herstel-
 lung von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, besonders
 Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart
 von

Eisenkatalysatoren bei mittleren Drucken von z.B. 15 bis 50 at und solchen Temperaturen unter 250° , die wesentlich niedriger sind als die, bei denen unter sonst gleichen Bedingungen praktisch nur Kohlenwasserstoffe gebildet werden.

Man hat schon verschiedentlich vorgeschlagen, die bei der Umsetzung gebildete Kohlensäure aus dem Syntheserestgas vor dessen Wiederverwendung zu entfernen, um eine unerwünschte Beeinflussung der Katalysatoren durch die Kohlensäure sowohl wie eine zu weitgehende Verdünnung der Synthesegase zu vermeiden. Man muss hierfür jedoch besondere Massnahmen treffen, die einen zusätzlichen Arbeitsaufwand erfordern, z.B. die Durchführung von Druckwasserwäschen oder das Waschen mit alkalisch reagierenden Flüssigkeiten, die durch Anwendung von Wärme oder verminderten Drucken regeneriert werden, wie Kaliumphosphat- oder -carbonatlösungen oder Lösungen der Alkalisalze von Aminosäuren oder Lösungen von organischen Basen, wie Triäthanolamin. Man hat ferner für die Entfernung der Kohlensäure die Tiefkühlung und das Waschen mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln, wie Methanol, empfohlen. In allen Fällen sind jedoch besondere Einrichtungen erforderlich, kommt eine neue Verfahrensstufe hinzu und muss zusätzlich Energie aufgewandt werden. Ferner ist, besonders bei der Druckwasserwäsche, der Verlust an Kohlenoxyd, Wasserstoff und niedrigen Kohlenwasserstoffen zu berücksichtigen, der infolge der Löslichkeit dieser Gase in dem Wasser eintritt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man auch bei Verwendung von Nickel und bzw. oder Eisen enthaltenden Katalysatoren unter Einhalten erhöhter Drucke die Bildung von Kohlensäure weitgehend unterbinden kann und statt dessen eine erhöhte Wasserbildung erhält, wenn man das Gas nur zum Teil umsetzt, das dann in den Umsetzungsprodukten vorhandene Wasser weitgehend entfernt und erst darauf weitere Teile des Gases umsetzt. Besonders gute Ergebnisse erhält man, wenn man nach einem gewissen Umsatz des Gases das Wasser so weit abscheidet, dass das Verhältnis von Wasserdampfpartialdruck zum Druck des umzusetzenden Gesamtgases kleiner als 0,05, vorzugsweise kleiner als 0,01 ist. Bei dieser Behandlung kann die Bildung von Kohlensäure ohne weiteres z.B. auf die Hälfte, ein Viertel, ein Zehntel und noch weniger herabgedrückt werden, d.h. auf Mengen, die nicht mehr zu einer störenden Anreicherung im Syntheserestgas führen; in jedem Fall wird aber eine viel wirksamere

A

Ausnutzung des Synthesegases ermöglicht. Dies war um so überraschender, als allgemein angenommen wurde (siehe z.B. den Aufsatz von Franz Fischer in Brennstoff-Chemie, Band 16 (1935), Seite 1-11, insbesondere Seite 2, links), dass in Gegenwart von Eisenkatalysatoren die Umsetzung notwendig überwiegend unter Entwicklung von Kohlensäure verlaufe.

Für die Durchführung der Synthese in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren hat man zwar schon vorgeschlagen, die Syntheserestgase dem Frischgas wieder zuzumischen, wobei man vorher neben den erzeugten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen auch Wasserdampf entfernte. Abgesehen davon, dass wegen der angenommenen Verschiedenheit im Reaktionsmechanismus zwischen der Umsetzung in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren und derjenigen mit Eisenkatalysatoren kein Anlass gegeben war, diese Arbeitsweise bei der letzten Umsetzung anzuwenden, besteht bei der neuen Arbeitsweise die Besonderheit, dass eine Unterteilung der Umsetzung in sehr viele Stufen bzw. eine sehr häufige Zurückführung vorgenommen wird. Man hat auch bereits vorgeschlagen, bei der Kohlenwasserstoffsynthese ein Vielfaches des Synthesefrischgases umzuwälzen, die gebildeten Produkte in dem umgewälzten Gas zu belassen und aus dem Gaskreislauf immer nur einen kleinen Teil zu entfernen, aus dem die Produkte abgetrennt wurden. Bei dieser Arbeitsweise hat man zwar auch in Gegenwart von Eisenkatalysatoren gearbeitet, sie unterscheidet sich aber dadurch wesentlich von dem vorliegenden Verfahren, dass man das in den zurückzuführenden Gasen vorhandene Wasser nicht entfernt.

Von besonderem Vorteil ist die neue Arbeitsweise, wenn nicht nur mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe, sondern daneben gegebenenfalls vorwiegend sauerstoffhaltige Verbindungen hergestellt werden sollen. Hier wird bei der beschriebenen Behandlung nicht nur die Menge der gebildeten Kohlensäure wesentlich geringer, sondern auch die der sauerstoffhaltigen organischen Produkte grösser. Diese Wirkung wird um so stärker, je geringer der Umsatz in den einzelnen Umsetzungsstufen gewählt wird; zweckmässig beträgt er nur z.B. ein Fünftel, ein Zehntel und noch weniger des vollständigen Umsatzes.

Die für die praktische Anwendung in erster Linie in Betracht kommende Ausführungsform des Verfahrens ist die Behandlung der Gase im Kreislauf unter Abscheidung der flüssigen und festen Erzeugnisse und möglichst weitgehender Abtrennung des Wassers

vor der Zurückführung der Gase. Man kann aber auch in der Weise arbeiten, dass man mehrere Katalysatorstufen hintereinanderschaltet, in jeder Stufe nur einen beschränkten Umsatz durchführt und zwischen den Stufen das gebildete Wasser entfernt. Bei der Behandlung im Kreislauf hat man den Vorteil, dass man mit einer geringeren Anzahl von Syntheseöfen auskommt und wesentlich bequemer arbeiten, insbesondere auch das Verfahren leichter im grossen Massstab durchführen kann.

Man kann aber auch beide Ausführungsformen miteinander verbinden und das Gas nacheinander durch mehrere Syntheseöfen unter Kreislaufführung in mindestens einem Ofen leiten. So kann man beispielsweise in einer ersten Stufe das Gas umwälzen (zweckmässig unter Abtrennung des Wassers vor der Rückführung) und hieran eine oder mehrere in geradem Durchgang und zweckmässig bei einer höheren Synthesetemperatur durchgeführte weitere Umsetzungsstufen anschliessen, wobei dann zwischen der Umwälzstufe und der nächsten Stufe sowie vor den darauffolgenden Stufen ebenfalls das Wasser abgeschieden wird.

Das Wasser kann auf verschiedene Weise aus den Gasen entfernt werden, am besten durch Kühlen, was zweckmässig durch mit besonderen Kühlmitteln beschickte Vorrichtungen, gegebenenfalls nach vorhergehender Anwendung von Wärmeaustauschern, geschieht. Man kann jedoch das Wasser auch auf andere Weise entfernen, wobei man die Temperatur nicht so weit wie bei der Entfernung durch blosser Abkühlung zu erniedrigen braucht. So kann man z.B. flüssige oder feste Wasser aufnehmende Mittel, wie Kieselgel, Glycerin, Glykol usw., verwenden, die nach Gebrauch wieder regeneriert werden können.

Nach der Entfernung des Wassers und damit auch der höhersiedenden Anteile der Produkte bringt man das Gas wieder auf die Reaktionstemperatur und führt es in den Ofen zurück oder in einen weiteren Umsetzungssofen. Will man die Wiederaufheizung nicht im Ofen selbst vornehmen (um nicht wertvollen Reaktionsraum zu verlieren), so bedient man sich am besten eines Vorheizers. Im allgemeinen ist es vorteilhaft und wirtschaftlich, wenigstens einen grossen Teil der Wiederaufheizung des Kreislaufgases in einem oder mehreren Wärmeaustauschern vorzunehmen, wie z.B. in dem Patent ... (Anmeldung I 70 366 IVd/120 vom 30. August 1941) beschrieben.

4

14259

- 5 -

Die Synthese nach dem vorliegenden Verfahren wird am besten in solchen Öfen durchgeführt, bei denen der Katalysator durch geeignete Kühleinbauten auf möglichst gleichmässiger Temperatur gehalten wird, wie z.B. in sogenannten Röhrenöfen, bei denen sich der Katalysator in Röhren befindet, die von sie umgebendem Druckwasser gekühlt werden, oder in Plattenöfen, die von Kühlrohren durchzogen sind und in denen senkrecht hierzu gut wärmeleitende Plattenpakete angebracht sind. Besonders vorteilhaft sind solche Reaktionskammern, bei denen der Katalysator um Kühlrohre angeordnet ist, wie z.B. in den Patenten, und (Anmeldungen I 73 345 IVb/12g, I 73 346 IVb/12g und I 73 344 IVb/12g, sämtlich vom 14. Oktober 1942) beschrieben. Für die Kühlflächen können die für die Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bekannten und üblichen Abmessungen angewandt werden. Arbeitet man jedoch unter Umwälzen der Gase, so kommt man mit einer geringeren Kühlfläche aus. Dies ist sowohl für die Konstruktion der Reaktionskammern wie für das Ein- und Ausfüllen des Katalysators vorteilhaft. Beim Umwälzen unter Anwendung einer stündlichen Raugeschwindigkeit von etwa 1000 bis 5000 Norm Gas je cbm Katalysatorraum kann man z.B. katalysatorgefüllte Rohre mit einem Durchmesser von 25 mm anstatt solche mit 15 mm Durchmesser benutzen.

Die Umsetzung gemäss der vorliegenden Erfindung wird unter den für die Synthese üblichen Temperatur- und Druckbedingungen durchgeführt. Die Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen etwa 170 und 280°. Sollen sauerstoffhaltige organische Verbindungen hergestellt werden, so arbeitet man unter 250°, vorteilhaft zwischen 170 und 200°. Man kann bei gewöhnlichem Druck arbeiten, wendet aber besser erhöhte Drucke bis zu etwa 100 at an. Am günstigsten sind Drucke zwischen etwa 15 und 50 at, z.B. 30 at. Die stündliche Katalysatorbelastung, d.i. die Menge des stündlich je Raumeinheit über den Katalysator geleiteten Gases, liegt vorteilhaft zwischen etwa 300 und 10 000 am besten zwischen 500 und 5000 Raumeinheiten.

Die Schichthöhe des Katalysators kann zwischen 0,5 und 10 m liegen. Am günstigsten sind im allgemeinen Schichthöhen zwischen 1 und 2 m. Die Eisen- und bzw. oder Nickelkatalysatoren können nach den an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Fällen aus den Lösungen ihrer Salze, gegebenen-

falls zusammen mit einem Trägerstoff, und anschliessendes Reduzieren der getrockneten Niederschläge oder durch Sintern der genannten Metalle oder durch Schmelzen im Sauerstoffstrom und Reduktion der gebildeten Oxyde.

Beispiel 1.

Eine mit Druckwasser gekühlte Reaktionskammer wird mit einem Eisenschmelzkatalysator von der Korngrösse 0,3 bis 0,7 mm gefüllt und bei 25 atü unter einer stündlichen Zufuhr von 350 Ncbm Frischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1,4$) je cbm Katalysator betrieben.

Wird nun gemäss der Erfindung das Synthesegas mit 15-facher Umwälzung (berechnet auf die Menge des Frischgases) im Kreislauf geführt, wobei das aus der Kammer austretende Gas auf 20° herabgekühlt, nach der Abscheidung des Reaktionswassers (und gleichzeitig der höhersiedenden Produkte) in einem Vorheizler wieder auf die Synthesetemperatur gebracht und dann in die Kammer zurückgeführt wird, so findet die Umsetzung schon bei 183° statt und liefert bei einem Umsatz von stündlich 150 Ncbm Gas eine Ausbeute von 160 g flüssiges Produkt je Ncbm umgesetztes Gas mit einem Gesamtgehalt von etwa 65% Alkoholen. 92% des nicht in flüssige oder feste organische Verbindungen umgewandelten Anteils des in dem umgesetzten Kohlenoxyd enthaltenen Sauerstoffs (kurz als ausgeschiedener Sauerstoff bezeichnet) liegen in Form von Wasser und nur 8% in Form von Kohlensäure vor.

Arbeitet man dagegen in der bisherigen Weise, d.h. ohne Zurückführung des Gases und Zwischenabscheidung des Wassers, so erhält man folgende Ergebnisse: Die Synthesetemperatur liegt bei 190° und die Ausbeute an flüssigem Produkt beträgt 154 g je Ncbm umgesetztes Gas bei dem gleichen Umsatz von stündlich 150 Ncbm Gas. Der ausgeschiedene Sauerstoff liegt zu 37% in Form von Kohlensäure und zu 63% in Form von Wasser vor.

Beispiel 2.

Man arbeitet in der gleichen Weise wie nach Beispiel 1, jedoch mit der Abänderung, dass die stündliche Frischgaszufuhr 200 Ncbm beträgt.

Wird das Gas in 15-facher Umwälzung unter Zwischenabscheidung des gebildeten Wassers im Kreislauf geführt, so findet die Umsetzung bei 187° statt und die Ausbeute an flüssigem Produkt beträgt je cbm umgesetztes Gas 164 g mit einem Gesamtalkoholgehalt von etwa 60% bei einem stündlichen Umsatz von 150 Ncbm Gas. 80% des ausgeschiedenen Sauerstoffs lie-

14259

- 7 -

gen in Form von Wasser und 20% in Form von Kohlensäure vor.

Arbeitet man dagegen in der bisherigen Weise in geradem Durchgang, so liegt die Synthesetemperatur bei 200° und die Ausbeute an flüssigem Produkt beträgt etwa 160 g je Ncbm umgesetztes Gas bei dem gleichen Umsatz von 150 Ncbm Gas. Der aus dem Synthesegas ausgeschiedene Sauerstoff liegt zu 20% in Form von Wasser und zu 80% in Form von Kohlensäure vor.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren, die Eisen und bzw. oder Nickel enthalten, vorzugsweise unter erhöhtem Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gas jeweils nur zu einem geringen Teil umsetzt, das in dem den Katalysatorraum verlassenden Gemisch vorhandene Wasser weitgehend entfernt und das Restgas hierauf weiter umsetzt.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der Zwischenabscheidung das Wasser so weit entfernt, bis das Verhältnis des Wasserdampfpartialdruckes zum Druck des umzusetzenden Gases kleiner als 0,05, vorzugsweise kleiner als 0,01 ist.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT