

Vergleichen der Katalysierung von Benzol

Es ist bereits allgemein bekannt, dass bei der katalytischen Umwandlung von Kohlenoxyd und Wasserdampf nach dem Verfahren von B. P. 1.484.377 eine effiziente Benzolinsynthese bei Verwendung von hochaktiven Katalysatoren, die aus der 2. Gruppe der periodischen Systeme enthalten, aus Kohlenoxyd und Wasserdampf haltigen Gasen in erhebliche Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Molekulargröße, darunter auch festes Paraffin, gebildet werden. Die Menge des Paraffins schwankt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 1 und 12, tritt also hauptsächlich hinter den anderen Reaktionsprodukten weit zurück. Der weitaus größte Teil der Reaktionsprodukte verteilt somit im Dampf- oder Gasform den Reaktionsraum, die verhältnismäßig kleinen Paraffinmengen, die im flüssigen Zustand verbleiben, werden nach Beendigung einer Versuchsperiode, d. h. nach mehreren Wochen oder Monaten, aus dem Katalysator durch Extraktion oder andere bekannte Maßnahmen entfernt.

Bei Durchführung der Benzolinsynthese wurde festgestellt, dass es am vorteilhaftesten ist, wenn man je 1 kg Kohlenoxyd oder, was dem ungefähr gleich kommt, je 10 Liter Kontaktraum etwa 1 ccm Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemisch in der Stunde zur Umsetzung bringt. Bei diesem Verhältnis von Umsatzender Gasmenge zum Kontaktraum bzw. Kontaktraum können bei der Benzolinsynthese zu Anfang einer Betriebsperiode etwa 100 g nach 6 - 8 Wochen 20 g Reaktionsprodukte erhalten werden. Schickt man nur 50 % oder auch nur 10 % der gasförmigen Gasmenge je Stunde durch den Kontaktraum, dann erhält man eine geringfügige Erhöhung der Ausbeuten, die aber wirtschaftlich wegen der dann eintretenden ungünstigen Raum-Zeitverhältnisse nicht mehr tragbar erscheint. Die Art der Reaktionsprodukte bleibt bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit der Gase bzw. bei erhöhter Dauer, welche den Umsatzungen zur Verfügung steht, bei Atmosphärendruck ungefähr die gleiche. Die Reaktionsprodukte bestehen fast ausschließlich aus C₁₂, Benzol und Toluol.

Man hat ferner auch bei der Untersuchung der Katalyse am Kobaltkatalysator unter verschiedenen Bedingungen in der Atmosphäre zur Gattung Kohlenstoff, Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffgasen ging man bei diesen Versuchen von der Voraussetzung aus, daß bei Erhöhung des Druckes z. B. auf das 2- bis 3-fache Gasmenge (gemessen bei Atmosphärendruck) je Zeiteinheit durch die Apparate geschickt werden muß, um die gleichen Verhältnisse der anliegenden Verhältnisse bei anderen Atmosphärendrücken zu erhalten. Es wurde daher bei allen bisherigen Versuchen entweder bei dem verschiedenen Drücken bei etwa gleichem Aufenthalt der Gase im Reaktionsraum gearbeitet oder es wurde in geschlossenen Gefäßen, also mit ruhenden Gasen gearbeitet, oder es wurde überhaupt der Einfluss der Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum nicht näher berücksichtigt.

Das Ergebnis der vorliegenden Befragung lautet, daß es bei der katalytischen Verflüchtigung des Kohlenoxyds unter Druck notwendig erscheint, eine ganz bestimmte Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum zu wählen. Falls optimale der Gase auskommende Ausbeuten erzielt werden sollen, es wurde gefunden, daß man mit steigendem Druck (in dem Bereich der bisherigen Anschauungen) die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum steigern muß, und zwar ungefähr proportional dem Erstdruck. Man muß also zur Erzielung optimaler Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen bei 5 Atmosphären etwa bei 10-facher und bei 20 Atmosphären etwa bei 20-facher Aufenthaltsdauer arbeiten. Folgt man genau der Regel z. B. bei 30 Atmosphären nur die halbe Aufenthaltsdauer, dann sinken die Ausbeuten bereits um 30 - 50 % ab, obwohl die Aufenthaltsdauer noch doppelt so groß ist als die optimale bei 5 Atmosphären Arbeitsdruck. Eine über die obige Regel hinausgehende Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Gase am Kontakt bringt keine so wesentliche Verbesserung der Ausbeuten mehr, daß sie wirtschaftlich zu rechtfertigen wäre, während das Arbeiten mit ruhenden Gasen wieder eine wesentliche Verschlechterung der Ergebnisse bringt, weil dann die gebildeten Produkte zu lange der Einwirkung des Kontaktes ausgesetzt sind. Besonders vorteilhafte Ergebnisse beobachtet man, wenn man anfangs mit reichlichen Ausbeuten wie oben beschrieben der Lebensdauer des Kontaktes entgegen arbeitet, wenn man bei einem Druck von etwa 5 - 20 Atmosphären mit dem angegebenen Verhältnis von Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum zum Druck arbeitet.

Will man eine Reaktion der Gase im Vakuumraum ausführen, so ist es notwendig, dass die Gase im Vakuum denselben Arbeitsdruck ausüben, wie sie im Vakuumraum ausüben. In jeder Hinsicht, weil das Gas im Vakuum weder von außen noch von innen durch Druck beeinflusst wird, besonders billiges Material hergestellt werden können. Jedoch ist das Gas als Kontakt, das bei hohen Temperaturen (bis zu 250°) gearbeitet werden.

Ausgangspunkt:

Ein durch Faltung hergestellter aus Kobalt, Nickel und Eisen bestehender Kontakt wird zunächst bei Atmosphärendruck mit einem aus einem 1:1-Kohlenstoff und einem 1:1-Kohlenstoff bestehenden Gas auf seine Wirksamkeit geprüft. Hierbei stellt sich z. B. heraus, dass beim Druck von 10 bis 15 Atmosphären die mit Kohlenstoff besetzte 19. eine maximale Konzentration der Gase von 30 bis 35 unter Bildung größerer Kohlenwasserstoffe eintritt. Steigerung des Gasdrucks führt ebenso wie eine Erhöhung oder Verringerung der Temperatur eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeute, in einer Fall durch unvollständige Bildung größerer Kohlenwasserstoffe, in einem durch unvollständigen Kontakt. Will man nun anstelle der flüchtigen Kohlenwasserstoffe größere Mengen an festen Paraffinen erzeugen, dann steigert man den Druck auf das zehnfache des Atmosphärendrucks und erhöht gleichzeitig die Aufenthaltsdauer der Gase im gleichen Verhältnis. Da es notwendig ist, im Laufe einer langen Betriebsperiode die Betriebstemperaturen langsam zu erhöhen, arbeitet man vorübergehendweise z. B. bei 100° bei 10 Atmosphären und einer gegenüber dem Arbeiten bei Atmosphärendruck zehnfachen Aufenthaltsdauer und bei 200° bei 15 Atmosphären und fünfzehnfacher Aufenthaltsdauer der Gase im Vakuumraum. Die besten Ausbeuten, nämlich etwa 150 bis 160 g je ein Gas (bezogen auf ein Gas von 100 + 2 g) erhält man bei einem Druck von 5 + 20 Atmosphären. Nach einer Jahr Betriebsdauer erhält man mit dem gleichen Kontakt ohne Regenerierung denselben noch annähernd 150 g.

Will man zur Vereinfachung der Apparate bei Druckgleichheit im Kontakt- und Gasraum arbeiten, dann werden diese Apparate bei Temperaturen von 175 + 205° und den entsprechenden Drücken von 3 + 27 Atmosphären bei einem zehnfachen dem Atmosphärendruck acht- bis zehnfachen Aufenthaltsdauer der Gase erhalten.

halb 500° und stellen ein sehr saures, saurelches bis saures
temperatur festes Paraffin dar, das bei etwa 100° voll kommen
klar schmilzt. Die realischen 43% der sauren Bestandteile be-
stehen aus Öl, Benzin und Gasöl.

Das so erhaltene Paraffin kann als solches Verwen-
dung finden, oder als Grundlage für die Leuchtgasherstellung.
Es kann auch zur Herstellung von Paraffin und Kerzen verwen-
det werden, oder als Rohmaterial für die Herstellung von
die Verluste beim Erhitzen zu kompensieren.

Paraffinherstellung

1.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Gemisch aus Paraffin und Wasser in einem
Reaktor bei einer Temperatur von 100 bis 200° C. und einem
Druck von 5 bis 20 Atmosphären unter Rührung erwärmt, bis
das Paraffin vollständig geschmolzen ist, und das Wasser
in Form von Dampf aus dem Reaktor entweicht, wobei der
Druck im Reaktor auf einen Wert von 5 bis 20 Atmosphären
erhöht wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet,
daß man den Druck im Reaktor so wählt, daß er gleich ist dem
bei der Synthesetemperatur herrschenden Wasserdampf-Sättigungs-
druck.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet,
daß man bei einem Druck von 5 bis 20 Atmosphären arbeitet.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet,
daß man den Druck der Zone so wählt, daß er gleich ist dem
bei der Synthesetemperatur herrschenden Wasserdampf-Sättigungs-
druck.

5.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 4.), dadurch ge-
kennzeichnet, daß man bei einer Temperatur unterhalb 250° ar-
beitet.

Vorläufer zur Darstellung von Paraffin.

Es ist ganz allgemein bekannt, daß bei der unter Atmosphärendruck nach dem 2. ... 134 337 und -eigarten Benzolynthese bei Verwendung von hochaktiven Katalysatoren, die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems enthalten, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff haltigen Gasen aliphatische Kohlenwasserstoffe der verschiedensten Siedepunkte, darunter auch festes Paraffin, erhalten werden. Die Menge des Paraffins schwankt je nach den Versuchsbedingungen zwischen 4 und 10 %, tritt also nennenswert hinter den anderen Reaktionsprodukten weit zurück. Der weitaus größte Teil der Reaktionsprodukte verflüchtigt sich in Dampf- oder Gasform aus dem Reaktionsraum. Die verhältnismäßig kleinen Paraffinmengen, die am Katalysator verbleiben, werden nach Beendigung einer Betriebsperiode, d.h. nach mehreren Wochen oder Monaten, aus dem Katalysator durch Extraktion oder andere bekannte Maßnahmen entfernt.

Bei Durchführung der Benzolynthese wurde neuzugleich gefunden, daß es am vorteilhaftesten ist, wenn man je 1 kg Kohlenoxyd oder, was den ungefähr gleichen kostet, je 10 Liter Kontaktgas etwa 1 cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch in der Stunde zur Umsetzung bringt. Bei diesen Verhältnissen von umzusetzender Gasmenge zum Kontakt bzw. Kontaktgas können bei der Benzolynthese zu Anfang einer Betriebsperiode etwa 1,5 kg nach 6 - 8 Wochen 32 g Reaktionsprodukte erhalten werden. Schickt man nur 50 % oder auch nur 10 % der genannten Gasmenge je Stunde durch den Kontaktgas, dann erhält man eine geringfügige Erhöhung der Ausbeuten, die aber wirtschaftlich wegen der dann eintretenden ungünstigen Raum-Zeit-Ausbeute nicht mehr tragbar erscheint. Die Art der Reaktionsprodukte bleibt bei verringerter Strömungsgeschwindigkeit der Gas bzw. bei erhöhter Dauer, welche den Gasströmungen zur Verfügung steht, bei Atmosphärendruck ungefähr die gleiche. Die Reaktionsprodukte bestehen fast ausschließlich aus Öl, Benzin und Gasöl.

Man hat bisher auch schon Versuche mit einem Katalysator aus Kobaltkatalysator unter Verwendung von Druck bei 1 oder 2 Atmosphären zur Kohlenoxyd-Reduktion gemacht. Besonders merkwürdig ist, dass bei Erhöhung des Druckes 5-10 auf das Vielfache die fünffache Gasmenge (gemessen bei Atmosphärendruck) je Zeiteinheit durch die Apparate geschickt werden kann. Man hat sich hierbei von analogen Verhältnissen bei anderen Prozessen leiten. Es wurde daher bei allen bisherigen Arbeiten entweder bei den verschiedensten Drücken bei einer gleichzeitigen Abnahme der Gase im Reaktionsraum gearbeitet oder es wurde in geschlossenen Gefäßen, also mit ruhenden Gasen gearbeitet, oder es wurde übermattet der Verlauf der Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum nicht näher berücksichtigt.

Das Ergebnis der vorliegenden Erfindung lautet, dass es bei der katalytischen Reduktion des Kohlenoxids unter Druck notwendig erscheint, eine ganz bestimmte Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum zu wählen, falls optimale der Theorie entsprechende Ausbeuten erzielt werden sollen. Es wurde gefunden, dass man mit steigendem Druck (im Gegensatz zu den bisherigen Anschauungen) die Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum steigern muß, und zwar ungefähr proportional dem Arbeitsdruck. Man muß also zur Erzielung optimaler Ausbeuten an festen Kohlenwasserstoffen bei 1 Atmosphären etwa bei 10-facher und bei 20 Atmosphären etwa bei zwanzigfacher Aufenthaltsdauer arbeiten. Wählt man gegenüber dieser Regel z.B. bei 20 Atmosphären nur die halbe Aufenthaltsdauer, dann sinken die Ausbeuten bereits um 30 - 50 % ab, obwohl die Aufenthaltsdauer noch doppelt so groß ist als die optimale bei 5 Atmosphären Arbeitsdruck. Eine über die obige Regel hinausgehende Erhöhung der Aufenthaltsdauer der Gase am Kontakt bringt keine so wesentliche Verbesserung der Ausbeuten mehr, daß sie wirtschaftlich zu rechtfertigen wäre, während das Arbeiten mit ruhenden Gasen wieder eine wesentliche Verschlechterung der Ergebnisse bringt, weil dann die gebildeten Produkte zu lange der Einwirkung des Kontakts ausgesetzt sind. Besonders vorteilhafte Ergebnisse bezüglich der je dem Anfangsgas erreichbaren Ausbeuten wie auch bezüglich der Lebensdauer des Kontakts wurden erzielt, wenn man bei einem Druck von etwa 5 - 20 Atmosphären mit den angegebenen Verhältnissen von Aufenthaltsdauer der Gase im Reaktionsraum zum Druck arbeitet.

Wasserkühlung erreichen. Man erhält so ein Material, das bei hohem
druck schneller Arbeitsdruck zu verwerfen, da es sich nicht der
Reaktionsträger im Wasser befindet, weil dann die Kontaktfläche
weder von außen noch von innen durch einen Druck beansprucht und die
besonders billiges Material hergestellt werden können. Wenn
man Kohalt als Kontakt, dann wird bei Temperaturen unterhalb
250° gearbeitet werden.

Ausführungsbemerkung.

Wie durch Zählung hergestellt wird ein Kohalt, Kohlen
und Wasserstoff bestehender Kontakt wird zunächst bei atmosphärischem
druck mit einem aus einem Teil Kohlenoxyd und zwei Teilen Wasserstoff
bestehenden Gas auf seine Aktivität geprüft. Hier
bei stellt sich z.B. heraus, daß beim Durchgang von 100 Litern
Kohlengas je Liter Kontaktmasse bei 19° eine maximale Kontrak-
tion der Gase von 30 % unter Bildung größtenteils flüssiger
Kohlenwasserstoffe eintritt. Erhöhung des Durchsatzes bringt
ebenso wie eine Erhöhung oder Senkung der Temperatur eine
erhebliche Verschlechterung der Ausbeute, in einem Fall durch
unvollständige Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, im anderen
durch unvollständigen Umsatz. Will man nun anstelle der flüssi-
gen Kohlenwasserstoffe größere Mengen an festen Paraffinen er-
zeugen, dann steigert man den Druck auf das Mehrfache des atmo-
sphärendruckes und erhöht gleichzeitig die Aufenthaltsweg
der Gase im gleichen Verhältnis. Da es notwendig ist, im Laufe
einer langen Betriebsperiode die Betriebstemperaturen langsam
zu erhöhen, arbeitet man vorteilhafterweise z.B. bei 15° bei
10 Atmosphären und einer gegenüber dem Arbeiten bei Atmosphären-
druck zehnfachen Aufenthaltsdauer und bei 200° bei 15 Atmosphi-
ren und fünfzehnfacher Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktmasse.
Die besten Ausbeuten, nämlich etwa 150 bis 160 g je Liter Gas
(bezogen auf ein Gemisch von 1 CO : 2 H₂) erhält man bei einem
Druck von 5 - 20 Atmosphären. Nach einem Jahr Betriebsdauer er-
hält man mit dem gleichen Kontakt ohne Regenerierung desselben
noch annähernd 100 %.

Will man zur Vereinfachung der Apparate bei gleich-
zeitiger in Kontakt- und Wasserkühlung arbeiten, dann werden
diese Ausbeuten bei Temperaturen von 175 - 200° und den ent-
sprechenden Drucken von 3 - 17 Atmosphären bei einer gegen den
atmosphärendruck sechs- bis siebenfachen Aufenthaltsdauer
der Gase erhalten.

Die bei der Gewinnung von ... unterhalb 300° und ... Temperatur ... klar schmilzt. ... stehen nun 1. ...

Das so erhaltene ... kann ... durch ... es kann auch zur Herstellung von ... durch ... die Verluste ...

Verfahrensmittel

1.) Verfahren zur Gewinnung von ... auf festes ... Wasserstoff ... 2 - ... und ... die bei ... der ... vergrößert.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck der ... bei der ...

3.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß man bei einem Druck von 5 bis 7 ...

4.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß man den Druck der ... bei der ...

5.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur unterhalb 250° arbeitet.