



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT, ZWEIGSTELLE ÖSTERREICH
PATENTSCHRIFT NR. 160564

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT IN FRANKFURT A. M.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patentes: 15. Juli 1941.

Patentiert vom 15. Mai 1938 ab.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Kohlenwasserstoffe oder ihre Derivate durch Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs, insbesondere Kohlenoxyd, mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und unter Verwendung von Katalysatoren in eigenen Öl herzustellen, d. h. in einem flüssigen Kohlenwasserstoffgemisch, wie es bei der Umsetzung der gleichen Ausgangsstoffe in der Gasphase unter sonst gleichen oder ähnlichen Bedingungen erhalten wird, wobei das eigene Öl beträchtliche Mengen von unter den angewandten Bedingungen gas- oder dampfförmigen bzw. verdampfbaren Bestandteilen enthält, insbesondere solchen, die bei gewöhnlichen Bedingungen im Benzinsiedebereich sieden (s. französische Patentschrift Nr. 812598).

Es wurde nun gefunden, daß diese Umsetzung im eigenen Öl besonders vorteilhaft verläuft, wenn man als Ausgangsstoffe Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische verwendet, die mehr als 50 Vol.-% vorzugsweise 55–70 Vol.-% Kohlenoxyd enthalten.

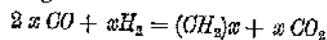
Es ist zwar bekannt, daß für die bisher üblicherweise ausgeführte Umsetzung in der Gasphase Gasgemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff verwendet werden, die mehr als 50% Kohlenoxyd enthalten (brit. Patentschrift Nr. 291867). Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens im technischen Maßstabe wird jedoch die Wirksamkeit der Katalysatoren durch Rußabscheidung beeinträchtigt und muß infolgedessen die Umsetzung unterbrochen werden. Da nun viele technisch wichtige Gaserzeugungsverfahren, wie die Wassergas-, Kraftgas- oder Generatorgasherstellung, Gase mit ebensoviel oder mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff liefern, war es wünschenswert, diese Gase unmittelbar verwenden zu können, weil man sonst einen Teil des Kohlenoxyds in einem besonderen Verfahren entfernen mußte, um die gewünschte Zusammensetzung der Ausgangsgase zu erhalten.

Das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung (Umsetzung im eigenen Öl und mit einem Ausgangsgas von mehr als 50% Kohlenoxydgehalt) bietet den technischen Vorteil, daß die Genannten unmittelbar, d. h. ohne Entfernung eines Teiles des Kohlenoxyds, verwendet werden können und daß die Wirksamkeit der Katalysatoren nicht wesentlich vermindert wird.

Das im Kreislauf geführte flüssige Medium kann sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom zu den umzusetzenden Gasen geleitet werden.

Die Umsetzung kann bei Atmosphärendruck oder erhöhtem Druck, bis 300 oder mehr Atm., durchgeführt werden. Die Umsetzungstemperaturen liegen vorteilhaft zwischen 200 und 420°.

Als Katalysatoren können alle Stoffe Verwendung finden, die bekannterweise die gewünschte Umsetzung in Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate beschleunigen, insbesondere aber solche, welche die Umsetzung nach der Gleichung



leiten, wie z. B. Katalysatoren auf Eisengrundlage.

Es hat sich gezeigt, daß bei der Verwendung hochaktiver Eisenkatalysatoren das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung selbst bei großer Katalysatorbelastung mit kohlenoxydreichen Gasen auch unter erhöhtem Druck ein einwandfreies Arbeiten ohne störende Kohlenstoffabscheidung ermöglicht. Das neue Verfahren hat weiter den Vorteil, daß die Ausbeuten an wertvollen Kohlenwasserstoffen überraschend hoch gesteigert werden können, so daß selbst die bisher mit Kobaltkatalysatoren nur im kleineren Maßstab erzielten Höchstausbeuten mit Eisenkatalysatoren auch im größeren Maßstab erreicht oder übertroffen werden. Das Verfahren kann vorteilhaft in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden

Stufen durchgeführt werden. Man kann z. B. in der ersten Stufe bis zur Umsetzung der Hälfte des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches arbeiten und die restliche Umsetzung, gegebenenfalls nach vorherigem Auswaschen der gebildeten Kohlensäure, in der zweiten Stufe durchführen. Statt der Umsetzung in der zweiten Stufe kann das Restgas auch im Kreislauf in die erste Stufe zurückgeführt werden. Da bei dem vorliegenden Verfahren infolge weitgehender Verhinderung aller Nebenreaktionen die Zusammensetzung des Ausgangsgases so kohlenoxydreich gewählt werden kann, daß im Restgas die Bestandteile Kohlenoxyd und Wasserstoff im ungeänderten Verhältnis vorhanden sind und neben der gebildeten Kohlensäure nur geringe Mengen nicht an der Umsetzung teilnehmender gasförmiger Stoffe, wie Methan, auftreten, erfährt die Zusammensetzung des von der Kohlensäure befreiten Kreislaufgases durch die Umsetzung keine wesentliche Veränderung gegenüber dem Ausgangsgas.

Es hat sich gezeigt, daß beim Arbeiten nach dem vorliegenden Verfahren unter Einhaltung geeigneter Bedingungen nicht nur die Kohlenstoffabscheidung, sondern auch die Wasserbildung praktisch vermieden werden kann, während nach den bisher üblichen Verfahren, insbesondere wenn man technisch brauchbare Durchsatzleistungen erhalten wollte, erhebliche Mengen Wasser gebildet wurden.

15 Beispiel: Eine Mischung von 1 kg Eisenpulver, 25 g Siliciumpulver, 25 g Titandioxyd, 50 g Kaliumpermanganat und 50 g Wasser wird im Sauerstoffstrom geschmolzen, wobei das Eisen zu Eisenoxyduloxyd umgesetzt wird. Die erhaltene Schmelze wird nach dem Verkalten in Stücke von ungefähr 6 bis 8 mm Durchmesser zerkleinert und 48 Stunden bei 650° im Wasserstoffstrom reduziert. Hieran erfolgt eine weitere 36stündige Einwirkung von Wasserstoff bei 500° unter einem Druck von 75 Atm. Der so erhaltene Katalysator wird in ein senkrecht stehendes Hochdruckrohr von 45 mm lichter Weite und 0,8 m Höhe in etwa 1,5 cm dicken Schichten mit je 3 cm Abstand eingefüllt. Das Hochdruckrohr wird sodann mit einem zwischen ungefähr 50° und bis über 300° siedenden Öl gefüllt, das bei einer vorhergehenden Umsetzung nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren erhalten wurde.

Durch den Ofen, der auf eine Temperatur von 840° erhitzt und unter einem Druck von 100 Atm. gehalten wird, wird stündlich von unten 0,13 mm³ eines Gasgemisches aus 57 Volumenteilen Kohlenoxyd, 41 Volumenteilen Wasserstoff und 2 Volumenteilen Stickstoff eingeleitet. Das Gas durchströmt den Ofen und verläßt diesen durch einen senkrecht darüber angeordneten Rückflußkühler. Das im Ofen gebildete und das anfänglich zugesetzte Öl wird durch den Rückflußkühler im Ofen zurückgehalten und in einer dem gebildeten Öl entsprechenden Menge abgezogen.

30 Das den Ofen verlassende Restgas besteht aus 19,9 Vol.-% Kohlendioxyd, 1,2 Vol.-% gasförmigen Olefinen, 37,3 Vol.-% Kohlenoxyd, 33,9 Vol.-% Wasserstoff, 4,5 Vol.-% gasförmigen gesättigten Kohlenwasserstoffen, 3,2 Vol.-% Stickstoff. Je Kubikmeter des eingeleiteten Ausgangsgases verlassen 0,76 m³ Restgas den Ofen. Im einmaligen Durchgang werden daher 44 Vol.-% des Kohlenoxyds und Wasserstoffs umgesetzt. Es werden je Kubikmeter des umgesetzten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches 35 114 g Öl, 33 g leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (Propylen, Butylen, Penten, Propan, Butan), 45 g gasförmige Kohlenwasserstoffe (Methan, Äthan, Äthylen) und 650 g Kohlensäure gebildet. Wasser entsteht nicht in nennenswerten Mengen bei der Umsetzung. Von dem so gewonnenen Öl sieden 39 Gew.-% bis 100°, 18 Gew.-% zwischen 100 und 150°, 13 Gew.-% zwischen 150 und 200°, 7 Gew.-% zwischen 200 und 250°, 4 Gew.-% zwischen 250 und 300° und 19 Gew.-% über 300°.

40 Die genannte Ausbeute wird während einer sechsmonatigen Betriebsdauer in gleichbleibender Höhe erhalten, ohne daß eine Ermüdung des Katalysators oder eine störende Kohlenstoffabscheidung eintritt.

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur im eigenen Öl, welches beträchtliche Mengen an unter den Umsetzungsbedingungen gas- oder dampfförmigen bzw. verdampfbaren Bestandteilen enthält, sowie in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsstoffe Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische verwendet, die mehr als 50 Vol.-%, vorzugsweise 55—70 Vol.-% Kohlenoxyd enthalten.