



DEUTSCHES REICH
REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT NR. 160901/WIEN

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

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen oder deren sauerstoffhaltigen Derivaten

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 25. Februar 1943

Priorität der Anmeldung im Deutschen Reich vom 1. Juli 1936 beansprucht

Patentiert vom 1. Juni 1937 an

Bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen oder deren sauerstoffhaltigen Derivaten, wie Alkoholen, Aldehyden, Säuren u. dgl., bei erhöhten Temperaturen und in Gegenwart von Katalysatoren bietet die sehr hohe Wärmetönung der Umsetzung Schwierigkeiten, da die Umsetzungswärme nur durch umständliche Maßnahmen abgeführt werden kann und bei höheren Temperaturen als der eigentlichen Umsetzungstemperatur leicht ein Zerfall des Kohlenoxyds in Kohlensäure und Kohlenstoff (in Verbindung mit einer starken Methanbildung eintritt), vor allem bei der Verwendung von Eisen, Nickel oder Kobalt enthaltenden Katalysatoren, der in kurzer Zeit zu einer Verstopfung der Anlage führen kann.

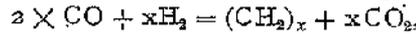
Es wurde nun gefunden, daß die genannten Schwierigkeiten weitgehend vermindert und überraschenderweise gleichzeitig sehr hohe, fast theoretische Ausbeuten an bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten gewonnen werden, wenn man die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen mit einem raummäßigen Überschuß des Kohlenoxyds über den Wasserstoff bei erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren in der Weise durchführt, daß man ein solches Gasgemisch in Gegenwart von 20 bis 90 % eines ganz oder hauptsächlich aus Kohlensäure bestehenden Begleitgases umsetzt.

Als Ausgangsstoff verwendet man zweckmäßig ein Gasgemisch, in welchem Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis von 50 bis 70 Raumteilen Kohlenoxyd und 50 bis 30 Raumteilen Wasserstoff enthalten sind, wobei der Gehalt an Begleitgas 40 bis 90 % des gesamten Gases beträgt.

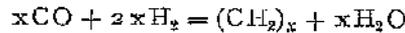
Den gewünschten Gehalt an dem Begleitgas kann man dadurch aufrechterhalten, daß man das Gas mehrere Male durch den Umsetzungssofen führt und nach jedem Austritt nur die bei einer zwischen 0 und 50° liegenden Temperatur und unter einem Druck von 50 Atm. flüssigen Bestandteile abtrennt. Hierbei bleibt die bei der Umsetzung gebildete Kohlensäure, deren Entstehung statt einer Wasserbildung durch Einhaltung geeigneter Bedingungen bezüglich Katalysator, Temperatur u. dgl. gefördert werden kann, größtenteils bis zu einem bestimmten, von den Abtrennungsbedingungen abhängenden Gehalt in dem Kreislaufgas. Das nicht umgesetzte Gas braucht ebensowenig wie das Begleitgas vollständig wieder dem Umsetzungsgefäß zugeführt zu werden. Auch die Zurückführung nur eines Teils dieser Gase ist vielfach schon vorteilhaft. Ferner brauchen die Gase auch nicht in dasselbe Umsetzungsgefäß zurückgeführt zu werden; wenn z. B. die Umsetzung in mehreren Gefäßen stattfindet, kann das aus einem Gefäß austretende Gas auch in ein anderes Gefäß eingeleitet werden. Bei Überschreiten des angegebenen Gehaltes löst sich die Kohlensäure in erhöhtem Maße in dem ebenfalls gebildeten Wasser oder wird schließlich — insbesondere beim Arbeiten unter erhöhtem Druck — flüssig abgeschieden. Auf diese Weise kann man einen gewünschten Gehalt der

Kohlensäure sehr einfach aufrechterhalten. Im Falle ungenügender Bildung von Kohlensäure kann diese von außen dem Kreislaufgas oder dem Frischgas zugesetzt werden. Bei übermäßiger Konzentration nicht leicht abscheidbarer Gase, wie Stickstoff oder Methan, kann ein Teil des Kreislaufgases abgezweigt und von den Begleitgasen befreit werden.

5 Das beschriebene Verfahren ist von besonderem Vorteil bei der Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen unter erhöhtem Druck und in Gegenwart von Katalysatoren, die Metalle der 8. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, insbesondere Eisen, enthalten. Die Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserstoff verläuft in Gegenwart der angegebenen Mengen Kohlensäure zum größten Teil unter Bildung
10 von Kohlenwasserstoffen und Kohlensäure nach der Gleichung



jedoch wird daneben auch Wasser nach der Gleichung



15 gebildet.

Als Umsetzungsöfen kann ein einfaches Rohr aus einem widerstandsfähigen Material, z. B. gewöhnlichen Stählen oder Edelmetallen, die vorteilhaft mit einer Schicht von Kupfer, Zink oder Zinn ausgekleidet sein können, dienen, in dem der Katalysator zweckmäßig in dünnen
20 Lagen verteilt ist, um den Gasen leichten Durchtritt zu lassen. Der Ofen kann zur Inangasetzung der Umsetzung mit einer geeigneten Heizung versehen sein. An den Ofen schließt sich, gegebenenfalls nach einem Wärmeaustauscher, ein Kühler, in dem die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffe, Wasser und etwas Kohlensäure kondensiert werden. Eine anschließende Gasumlaufpumpe fördert das Gas, gegebenenfalls über den Wärmeaustauscher und bzw. oder eine besondere Heizvorrichtung, wieder in den Umsetzungsöfen
25 zurück.

Das den Umsetzungsöfen verlassende Kreislaufgas, das auch die überschüssige Umsetzungs- wärme mit sich führt, besteht zu einem großen Teil aus Kohlensäure und enthält ferner Olefine, Methan und seine Homologen, Stickstoff, Wasserdampf und nicht umgesetztes Kohlenoxyd und Wasserstoff.

30

Beispiel:

Als Umsetzungsöfen dient ein von außen beheiztes Hochdruckrohr von 80 mm lichter Weite und 1 m Höhe, in welchem sich auf 30 Schichten verteilt ein aus Eisenoxyduloxyd und einem
35 Zusatz von Uran-, Titan- und Kaliumverbindungen bestehender Katalysator (hergestellt durch Schmelzen von Eisenpulver mit Titanoxyd, Uranylinitrat und Kaliumhydroxyd im Gewichtsverhältnis 1000 : 50 : 50 : 5 im Sauerstoffstrom und Reduktion mit Wasserstoff bei 400° und unter 150 Atm. Druck im Umsetzungsöfen) befindet. Hinter dem Ofen ist ein
40 Wasserkühler angeordnet und unter diesem ein Abscheider für flüssige Produkte. An die Gasableitung des Abscheiders ist eine Kreislaufpumpe angeschlossen, die das Restgas wieder in den Ofen zurückbefördert.

Als Frischgas wird hinter der Kreislaufpumpe ein Gemisch von ungefähr 3 Raumteilen Kohlenoxyd und 2 Raumteilen Wasserstoff, das ungefähr 0,5 % Stickstoff enthält, zugeführt. In der ganzen Anlage wird ein erhöhter Druck von ungefähr 100 Atm. aufrechterhalten; die
45 Temperatur im Umsetzungsöfen liegt zwischen ungefähr 265 und 300°. Das Kreislaufgas wird mit einer Geschwindigkeit von stündlich ungefähr 4 m³ (auf Normalbedingungen bezogen) durch den Ofen geschickt.

Das Gas, das in den Ofen eingeleitet wird, hat folgende Zusammensetzung:

	CO ₂	51	Vol. %
50	C _n H _{2n}	2,5	»
	CO	22	»
	H ₂	10	»
	CH ₄ + Homologe	12	»
55	N ₂	3	»

Die 12 % Methan und Homologe bestehen zu etwa 20 % aus Homologen.

Es wird also nach dem vorliegenden Beispiel ein sehr hoher Gehalt an Begleitgasen aufrechterhalten. Als flüssige Produkte werden täglich abgezogen: 2270 cm³ Öl, das nach der
60 Elementaranalyse 82,2 % Kohlenstoff, 13,1 % Wasserstoff, 0,1 % Stickstoff und 4,6 % Sauerstoff enthält. 55 % der flüssigen Produkte sieden zwischen 40 und 200°, die übrigen 45 % zwischen 200 und 350°. Ferner werden 750 cm³ Wasser erhalten, das sauer reagiert und

etwa 7,5 % Alkohole enthält. Zur Entfernung zu großer Mengen Begleitgas werden täglich etwa 1,2 m³ aus dem Kreislaufgas abgezogen. Bei der Abtrennung der flüssigen Produkte wird darin gelöste Kohlensäure mit entfernt.

- 5 Neben den 2270 cm³ oder 1800 g Öl werden täglich nur 140 l oder ungefähr 92 bis 110 g Methan und gasförmige Homologe gebildet, d. h. die Bildung von Methan und gasförmigen Homologen beträgt nur etwa 6 % der Ölbildung, oder die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches in wertvolle flüssige Produkte beträgt 94 %; das ist ein Wert, wie er nach den bisher bekannten Verfahren noch nicht erreicht wurde.

PATENTANSPRUCHE:

- 10 1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen oder deren sauerstoffhaltigen Derivaten durch Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen mit einem raummäßigen Überschuß des Kohlenoxyds über den Wasserstoff bei erhöhter Temperatur und gewöhnlichem oder erhöhtem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, da-
15 durch gekennzeichnet, daß man ein solches Gasgemisch in Gegenwart von 20 bis 90 % eines ganz oder hauptsächlich aus Kohlensäure bestehenden Begleitgases umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Umsetzungsgemisch
20 Wasserstoff und Kohlenoxyd im Verhältnis von 50 bis 70 Raumteilen Kohlenoxyd und 50 bis 30 Raumteilen Wasserstoff enthalten sind, wobei der Gehalt an Begleitgas 40 bis 90 % des gesamten Gases beträgt.