



AUSGEGEBEN AM  
28. FEBRUAR 1941

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 703 101

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE I<sup>03</sup>

I 53873 IV d/12<sup>o</sup>

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main\*)

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen oder  
ihren Sauerstoffderivaten aus Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 14. Dezember 1935 ab

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. Januar 1941

Es ist bekannt, daß Umsetzungen der Oxyde  
des Kohlenstoffs und vor allem des Kohlen-  
oxyds mit Wasserstoff unter sehr genau ein-  
zuhaltenden Temperaturbedingungen verlaufen  
5 müssen, wenn ein Optimum der Ausbeute an  
organischen Verbindungen mit mehr als einem  
Kohlenstoffatom, insbesondere an flüssigen  
Kohlenwasserstoffen oder deren Sauerstoff-  
derivaten, und somit die bestmögliche Wirt-  
10 schaftlichkeit des Verfahrens erzielt werden  
soll.

Die genannten Umsetzungen sind exotherm;  
es muß also von einer bestimmten Ofengröße  
ab, oberhalb werden die frei werdende Wärme  
15 die Abstrahlverluste übersteigt, der Wärme-  
überschuß dauernd abgeführt werden. Nach  
den bisher bekannten Verfahren der Kühlung  
bringt man ein kälteres flüssiges oder gas-  
förmiges Medium im Gleichstrom oder Gegen-  
20 strom in indirekten Wärmeaustausch mit dem  
zu kühlenden Reaktionsgut. So hat man z. B.  
schon bei der Herstellung von Kohlenwasser-  
stoffen aus Oxyden des Kohlenstoffs und aus  
Wasserstoff die Ausgangsgase durch in einen  
25 Kessel eingebaute Röhren geschickt, die bis

zu einer bestimmten Höhe mit zu verdampfen-  
dem Wasser umgeben war, um hierdurch die  
bei der Umsetzung entstehende Wärme zur  
Erzeugung von Hochdruckdampf nutzbar zu  
30 machen. Hierbei geht das Wasser in Satt-  
dampf über. Man hat auch schon vorge-  
schlagen, bei der genannten Umsetzung ein-  
fach mit Wasserdampf zu kühlen, womit Satt-  
dampf gemeint ist. Bei diesen Verfahren  
steigt aber im Verlauf der Kühlstrecke die  
35 Temperatur des Kühlmittels an und verliert  
infolge der Erniedrigung der mittleren Tem-  
peraturdifferenz an Wirksamkeit. Diese Kühl-  
verfahren sind an sich geeignet für die Durch-  
führung von Umsetzungen, deren Wärme-  
40 tönungsverlauf kein gleichmäßiger ist, wenn  
also z. B. zu Beginn der Reaktion ein be-  
trächtlich größerer Teil der Gesamtwärme  
abgeführt werden muß als in der Mitte und  
am Ende der Reaktion. Verläuft dagegen  
45 die Umsetzung unter stetiger Wärmeentwick-  
lung oder vollzieht sich die Wärmeentwick-  
lung unter nur geringen Schwankungen,  
welche Fälle meist bei Umsetzungen unter  
niedrigerem, d. h. gewöhnlichem oder wenig  
50

\*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Mathias Pier in Heidelberg, Dipl.-Ing. Dr. Wilhelm Rumpf in Stettin-Messenthin  
und Dipl.-Ing. Hanns Schappert in Ludwigshafen, Rhein.

erhöhtem Druck eintreten, dann tritt der obengenannte Nachteil um so stärker in Erscheinung, je gleichmäßiger die Reaktion abläuft.

5 Es wurde nun gefunden, daß bei den genannten Umsetzungen der Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, insbesondere bei der  
10 Einwirkung von Wasserstoff auf Kohlenoxyd, unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck zur Bildung insbesondere flüssiger Kohlenwasserstoffe oder ihrer Sauerstoffderivate, die für die Umsetzung gewünschte Temperatur  
15 sehr einfach und wirksam eingehalten werden kann, wenn man den Überschuß der frei werdenden Umsetzungswärme durch indirekten Wärmeaustausch mit in den Kühlraum eingeleiteten Naßdampf ableitet, besonders mit einem solchen, dessen Sättigung in den Grenzen zwischen etwa 60 und gegen 80% gehalten wird, d. h. in welchem bis zu 40%  
20 des Wassers in flüssiger Phase (in Form von kleinen suspendierten Tröpfchen) vorliegt. Hierbei bleibt nicht nur die Temperatur des als Kühlmittel verwendeten Wasserdampfes und damit auch die Temperatur der sich umsetzenden Stoffe während der Wärmeaufnahme durch das Kühlmittel konstant, sondern auch die Wärmeübergangszahl behält  
25 innerhalb der Sättigungsgrenzen von 60 und 100% einen Höchstwert bei. Ein solches Kühlsystem besitzt den Charakter eines vollkommen gleichmäßig temperierten Kühlbades, das nach anderen Verfahren praktisch nicht erreicht werden kann. Aus wärmetechnischen  
30 Gründen eignet sich je nach der einzuhaltenden Reaktionstemperatur besonders das Druckgebiet von 5 bis 15 Atm., da der unter diesen Drucken durch den Wärmeaustausch aus dem Naßdampf entstehende Satttdampf ein Maximum an Energie auszunützen gestattet. Es ist auch von Vorteil, das Kühlmittel unter einem solchen Druck zu halten, daß die Satttdampftemperatur nur wenig unter der Reaktionstemperatur liegt. Zeigt es sich,  
45 daß im Verlauf der Kühlung schon vor Ende der Reaktion die Sättigung eintritt, so ist es zweckmäßig, durch Einspritzen oder Vernebeln von Wasser in den Kühlraum den Sättigungsgrad so weit herunterzudrücken, daß im weiteren Verlauf die Temperatur, bei welcher sich Satttdampf bildet, nicht mehr überschritten wird, so daß also kein überhitzter Wasserdampf entsteht.

Der als Kühlmittel zu verwendende Naßdampf kann auf verschiedene Weise hergestellt werden. Zum Beispiel kann man so verfahren, daß man unter dem bei der Kühlung angewendeten Druck stehendes Wasser mit irgendeiner zur Verfügung stehenden Abwärmquelle bis auf die Satttdampftemperatur erhitzt und dann verdampfen läßt, wobei

ein Naßdampf mit erheblichem Gehalt an flüssigem Wasser entsteht. Oder aber man entspannt heißes, unter Druck stehendes Wasser, das zum Beispiel in Wärmeaustausch mit einem Reaktionsraum mit hoher Wärmelast erhitzt wurde, bis auf den bei der Kühlung angewandten Druck und stellt durch Einspritzen von Wasser den gewünschten Sättigungsgrad her. Der so zur Kühlung verwendete Naßdampf kann bis zur Bildung von Satttdampf aus dem Reaktionsgefäß Wärme aufnehmen. Der so gewonnene Satttdampf läßt sich zur Heizung oder unter Entspannen auf einen niedrigeren Druck zur Energiegewinnung weiter verwenden. Ein Teil des Kondensats wird zweckmäßig im Kreislauf zurückgeführt.

#### Beispiel

Durch drei mit einem Nickelkatalysator angefüllte, hintereinandergeschaltete Reaktionsräume von je 20 cbm Inhalt einer Apparatur zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff (siehe Zeichnung) werden je Stunde 6000 cbm eines Gasmisches, das zu 2 Teilen aus Wasserstoff (4000 cbm) und zu 1 Teil aus Kohlenoxyd (2000 cbm) besteht, geleitet. Die hierbei entwickelte Reaktionswärme beträgt 600 Cal. je Kubikmeter eingeführtes Gasmisch; im ganzen werden also 3 600 000 Cal. je Stunde frei. Die Reaktionstemperatur soll zwischen 200 und 202°C gehalten werden. Da bei guter Isolation und der relativ niedrigen Arbeitstemperatur höchstens mit einem Abstrahlverlust von insgesamt 100 000 Cal. je Stunde gerechnet werden kann, müssen 3 500 000 Cal. je Stunde abgeführt werden. Zu diesem Zweck sind die Reaktionsräume *a* so ausgebildet, daß der Katalysator jeweils in den Zwischenräumen eines Röhrenbündels *b* liegt, durch welches ein bei *d* eingeführter Naßdampf mit 60% Dampfgehalt unter einem Druck von 16 Atm. geleitet wird. Der Dampf verläßt die Röhrenbündel als Satttdampf bei *c*. 1 kg Dampf nimmt 200 Cal. auf; im ganzen werden auf diese Weise 17,5 t Satttdampf je Stunde hergestellt, der z. B. als Antriebsdampf für eine Turbinenanlage mit gutem Wirkungsgrad verwendet werden kann. Die Reaktionsprodukte werden nach Ableitung aus dem letzten Reaktionsraum bei *h* durch den Wärmeaustauscher *e* und hierauf durch den Kühler *f* geführt, in welchem die Kondensation der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Produkte stattfindet. Die letzteren werden von den nichtkondensierten Anteilen im Abscheider *g* getrennt. Die Ausgangsgase werden bei *i* eingeführt und nach Durchleiten durch den Wärmeaustauscher *e* und den Vorheizer *k* bei *l* in den ersten Reaktionsraum *a* geleitet.

## PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung von insbesondere flüssigen Kohlenwasserstoffen oder deren Sauerstoffderivaten aus den Oxyden des Kohlenstoffs, insbesondere aus Kohlenoxyd, und aus Wasserstoff unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck und unter Einhaltung der für die Umsetzung gewünschten Temperatur durch Ableitung des Überschusses der frei werdenden Umsetzungswärme durch indirekten Wärmeaustausch der reagierenden Stoffe mit Wasserdampf, dadurch ge-

kennzeichnet, daß die Ableitung der frei werdenden Wärme durch in den Kühlraum eingeleiteten Naßdampf erfolgt. 15

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sättigung des Naßdampfes in den Grenzen zwischen etwa 60 und 80% gehalten wird. 20

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den als Kühlmedium verwendeten Naßdampf unter einem solchen Druck hält, daß die Sattdampf Temperatur nur wenig unter der Reaktionstemperatur liegt. 25

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Zu der Patentschrift 703 101  
Kl. 120 Gr. 108

Zu der Patentschrift 703 101  
Kl. 120 Gr. 108





