

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 - RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM
2. NOVEMBER 1953

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1600

Nr. 763 689

KLASSE 120 GRUPPE 103

1 62978 IVd/120

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dipl.-Ing. Dr. Gustav Wirth, Leuna (Kr. Merseburg),
Dipl.-Ing. Franz Sabel, Leuna (Kr. Merseburg) und
Dr. Hans Laudenklos, Leuna (Kr. Merseburg)
sind als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt/Main

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd
mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 26. November 1938 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. Juli 1953

Es wurde schon vorgeschlagen, bei der Um-
setzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu
Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem
Kohlenstoffatom im Molekül die Ausbeute
dadurch zu erhöhen, daß man in zwei oder
mehreren hintereinandergeschalteten Um-
setzungsgefäßen arbeitet und nach jedem Ge-
fäß die gebildeten Kohlenwasserstoffe in an
sich bekannter Weise ganz oder zum Teil
aus den Umsetzungsprodukten entfernt. Man
stellte dabei ebenso wie beim Arbeiten in
einem Gefäß die Bedingungen, wie Tempe-
ratur, Druck und Durchsatzgeschwindigkeit,

so ein, daß in jedem Gefäß ein möglichst
hoher Anteil des zugeführten Gases zu
Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurde.

Es wurde nun gefunden, daß es sehr vor-
teilhaft ist, die umzusetzenden Gase mit einer
solchen Durchsatzgeschwindigkeit durch drei
oder mehr hintereinandergeschaltete Reak-
tionsgefäße zu leiten, daß eine weitere Ver-
größerung der Durchsatzgeschwindigkeit zu
keiner wesentlichen Änderung der absoluten
Menge der je Zeiteinheit gebildeten Kohlen-
wasserstoffe mit mehr als einem Kohlenstoff-
atom im Molekül führt. Es hat sich gezeigt,

15
20
25

daß bei Erhöhung der Durchsatzgeschwindigkeit der Gase um ein Mehrfaches des bisher üblichen Maßes zwar die auf die eingeführte Gasmenge bezogene Ausbeute an den erwünschten Produkten geringer wird, die absolute Ausbeute aber bis zu einer bestimmten Grenze steigt, nach der sie wieder fällt. Auf Grund dieser Erkenntnis arbeitet man bei einer Durchsatzgeschwindigkeit, oberhalb welcher die Ausbeute, bezogen auf die Richtigkeit des Katalysatorraums, sich nicht mehr wesentlich ändert. Diese Durchsatzgeschwindigkeit ist je nach der Wirksamkeit des angewandten Katalysators, der Temperatur, dem Druck, der Bauart der Anlage usw. verschieden; im allgemeinen kommen Durchsatzgeschwindigkeiten zwischen stündlich 200 und 600 cbm je Kubikmeter Katalysatorraum in Betracht. Diese Arbeitsweise hat zur Folge, daß eine mäßige Über- oder Unterschreitung der angewandten Durchsatzgeschwindigkeit keine wesentliche Änderung der Ausbeute bewirkt, und führt damit auch bei mäßigen Schwankungen in der Gaslieferung, wie sie im Betrieb auftreten, zu einer gleichbleibenden Umsetzung. Außerdem wird hierbei gegenüber der üblichen Arbeitsweise die auf die Ausbeute bezogene Menge Katalysator verkleinert. Man kann somit, wenn man auf die gleiche Gesamtausbeute wie bei der üblichen Arbeitsweise arbeitet, mit einem kleineren Gesamtkatalysatorraum auskommen.

Arbeitet man unter Einhaltung der genannten Durchsatzgeschwindigkeit in mehreren Gefäßen, so erreicht man eine wesentliche Verringerung der für einen bestimmten Umsatz aufzuwendenden Katalysatormenge im Vergleich zur Durchführung der Umsetzung in nur einem Umsetzungsgefäß. Zweckmäßig trennt man hinter jedem Gefäß die gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Kühlen der austretenden Produkte ab. Die nach dem ersten Umsetzungsgefäß von flüssigen Anteilen, z. B. durch Kühlen auf etwa 30°, befreiten Gase werden entsprechend der stattgefundenen Volumenverringerung durch ein kleineres Umsetzungsgefäß geschickt, und ebenso ist das dritte Gefäß kleiner als das zweite usw. Jedes der Gefäße kann in eine beliebige Anzahl parallel geschalteter Einzelräume unterteilt sein.

Man kann aber auch die in einem Umsetzungsgefäß gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe zum Teil mit den nicht umgesetzten Gasen in das nächste Umsetzungsgefäß leiten.

Die erhöhte Durchsatzgeschwindigkeit kann man auch dadurch herstellen, daß man in den einzelnen Gefäßen einen Teil des Gases umpumpt, wobei man zweckmäßig von einer Abtrennung der gebildeten Kohlenwasserstoffe

aus den austretenden Gasen vor ihrer Zurückführung absieht. Die Durchsatzgeschwindigkeit kann in den einzelnen Umsetzungsgefäßen auch durch weitere Zugabe von Frischgas vor dem Eintritt des Hauptgasstroms zu dem Gefäß oder an einer oder mehreren Stellen zwischen dem Eintritt und dem Austritt des Hauptgasstroms erhöht werden. In diesem Fall braucht man die nachfolgenden Umsetzungsgefäße nicht kleiner zu gestalten, sondern man kann auch mit gleich großen Gefäßen arbeiten.

Die übrigen Umsetzungsbedingungen sind die üblichen. Die Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen 150 und 350°. Man kann bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, z. B. zwischen 10 und 30 at oder auch höheren Drucken, wie 100 at oder mehr, arbeiten. Ebensowenig ist das Verfahren an eine bestimmte Bauart der Umsetzungsgefäße gebunden. Auch die Katalysatoren können beliebige sein. Es kommen, wie üblich, solche in Betracht, die Metalle der Eisengruppe enthalten; sie können durch Füllen, Sintern, Schmelzen od. dgl. hergestellt sein.

Die gewünschten Temperaturen werden zweckmäßig durch indirekten Wärmeaustausch mittels eines durch die Reaktionsgefäße geschickten Kühlmediums aufrecht erhalten.

Zur Durchführung des Verfahrens kommen insbesondere Öfen mit einer Höhe bis zu 2 m in Betracht.

Man hat zwar schon festgestellt, daß sich bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff die Methanbildung um so mehr unterdrücken läßt, je höher die Strömungsgeschwindigkeit des Gases ist; man hat dabei aber eine Begrenzung dieser Bedingung für notwendig angesehen, weil mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Ausnutzung des Gases ungünstig werde. Dies mag auch der Grund sein, weshalb bisher stündlich Strömungsgeschwindigkeiten von nur etwa 100 cbm Gas je Kubikmeter Katalysatorraum üblich waren.

Ferner hat man schon vorgeschlagen, die Ausbeute an den gewünschten Produkten dadurch zu erhöhen, daß man, gegebenenfalls unter Einhaltung einer erhöhten Strömungsgeschwindigkeit, die Gase in einer ersten Stufe nur unvollständig umsetzt und das Restgas in einer neuen Stufe weiterbehandelt. Hierbei hat man aber auch keine Strömungsgeschwindigkeiten angewandt, die wesentlich über das übliche Maß hinausgingen.

Beispiel 1

Leitet man ein aus 28% Kohlenoxyd, 57% Wasserstoff und 15% Begleitgasen bestehen-

des Gas bei 195° und unter 10 at über einen in ein 2 m hohes Gefäß gefüllten, aus 85 Teilen Kobalt und 15 Teilen Thoriumoxyd auf 85 Teilen Kieselgur bestehenden Katalysator mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 110 cbm je Kubikmeter Katalysator, so erhält man eine Ausbeute von 100 g flüssiger Kohlenwasserstoffe je Kubikmeter Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Erhöht man die Durchsatzgeschwindigkeit auf stündlich 400 cbm Gas je Kubikmeter Katalysator, so beträgt die Ausbeute 40 g je Kubikmeter Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch.

Im ersten Fall erhält man aus je 110 cbm Frischgas oder je Kubikmeter Katalysator 9,35 kg flüssiges Produkt, im zweiten Fall aus je 400 cbm Frischgas oder je Kubikmeter Katalysator 13,6 kg flüssiges Produkt. Im ersten Fall müssen also zur Gewinnung der gleichen Ausbeute 45% mehr Katalysator angewandt werden.

Das im zweiten Fall von den flüssigen Produkten befreite Gas hat ein Volumen von 79% des Frischgasvolumens. Es wird mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 400 cbm je Kubikmeter Katalysator durch ein zweites Umsetzungsgefäß von ebenfalls 2 m Höhe geleitet, dessen Katalysatorraum nur 79% des Katalysatorraumes des ersten Gefäßes faßt. Auf diese Weise werden je Kubikmeter Katalysator weitere 12,6 kg flüssiges Produkt gebildet.

Das aus dem zweiten Gefäß austretende Gas mit einem Volumen von 64% des Frischgasvolumens wird nach Abtrennen der flüssigen Anteile mit derselben Durchsatzgeschwindigkeit je Kubikmeter Katalysator durch ein drittes, 1 m hohes Umsetzungsgefäß geleitet, dessen Katalysatorraum 64% des Katalysatorraumes des ersten Gefäßes faßt. Hierbei werden je Kubikmeter Katalysator weitere 11,4 kg flüssiges Produkt gebildet.

Beispiel 2

Um aus stündlich 353 cbm Synthesegas, das 28% Kohlenoxyd und 57% Wasserstoff enthält, 90% des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches zu Kohlenwasserstoffen umzusetzen, ist beim Arbeiten in zwei hintereinandergeschalteten Stufen von jeweils 2 m Ofenhöhe, bei einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 100 cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch je Kubikmeter Katalysator und bei einer Ausbeute von 100 g flüssigem Produkt je Kubikmeter des in jede Stufe eingeführten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches, die durch Einhalten einer Temperatur von 195° und Anwendung eines aus 46% Kobalt, 8% Magnesiumoxyd und 46% Kieselgur bestehenden Katalysators erhalten wird, ein

Gesamtkatalysatorraum von 5,3 cbm erforderlich.

Leitet man dagegen dasselbe Gas bei den gleichen Bedingungen über denselben Katalysator mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 300 cbm Gas je Kubikmeter Katalysator (diese Geschwindigkeit gibt bei diesem Katalysator die größere Ausbeute an flüssigem Produkt, bezogen auf den Katalysatorraum, nämlich stündlich 50 g je Kubikmeter Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch), so braucht man einen Gesamtkatalysatorraum von nur 4 cbm, der in sechs durch Zwischenabscheidevorrichtungen voneinander abgetrennte Stufen einteilen ist, wobei für die ersten beiden Stufen eine Ofenhöhe von 2 m und für die folgenden Stufen eine solche von 1 m gewählt wird, unter Einhaltung eines Größenverhältnisses der einzelnen Räume von

$$1 : 0,74 : 0,57 : 0,45 : 0,37 : 0,32,$$

wenn man ebenfalls 90% des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches umsetzen will.

Beispiel 3

Leitet man durch einen 2 m hohen, mit Katalysator gefüllten Raum von 1,18 cbm Inhalt das nach Beispiel 2 behandelte Gas unter den im zweiten Absatz dieses Beispiels genannten Bedingungen und hierauf nach Abtrennen der gebildeten flüssigen Anteile durch ein zweites mit Katalysator gefülltes Gefäß von 1 cbm Inhalt, so beträgt in diesem die Raumgeschwindigkeit nur 261,5 cbm Gas je Kubikmeter Katalysatorraum gegenüber 300 cbm im ersten Gefäß. Die Gesamtausbeute ist 10,6 kg flüssige Produkte. Durch Zugabe einer Frischgasmenge vor dem zweiten Umsetzungsgefäß von 15% des von den flüssigen Anteilen befreiten Gases wird auch in diesem Gefäß die optimale Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich 300 cbm je Kubikmeter Katalysatorraum und damit eine Erhöhung der Gesamtausbeute um 0,6 kg erreicht.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül, wobei man die bei der Umsetzung entstehende überschüssige Wärme durch Kühlen der Reaktionsgefäße abführt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsgase mit einer solchen Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich mehr als 200 cbm je Kubikmeter Katalysatorraum durch drei oder mehr Reaktionsgefäße unter Abtrennen

gebildeter flüssiger Kohlenwasserstoffe hinter jedem Gefäß leitet, daß eine weitere Vergrößerung der Durchsatzgeschwindigkeit zu keiner wesentlichen Änderung der absoluten Menge der je Zeiteinheit gebildeten Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül führt.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Französische Patentschriften Nr. 613 200.
788 286, 814 082;
Brennstoff-Chemie, Bd. 7 (1926), S. 100.