

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM

1. JULI 1932

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 553 785

KLASSE 12^o GRUPPE 5 / 11

B 109722 IVa/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Juni 1932

1946

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Herstellung von öligen Produkten

Patentiert im Deutschen Reiche vom 23. Mai 1923 ab

Es ist bekannt, daß man flüssige oder leicht zu verflüssigende Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate, wie Alkohole, Aldehyde u. dgl., aus den Oxyden des Kohlenstoffs dadurch herstellen kann, daß man diese zusammen mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen bei höherer Temperatur der Einwirkung von Katalysatoren unterwirft. Man erhält hierbei unter bestimmten Arbeitsbedingungen, insbesondere bei Anwendung eines Kohlenoxydüberschusses, vorwiegend ölige Produkte, namentlich flüssige Kohlenwasserstoffe neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen. Dagegen erhält man vorwiegend oder ausschließlich wasserlösliche Sauerstoffderivate der Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylalkohol oder auch Essigsäure, wenn man Gasgemische verwendet, die Kohlenoxyde und Wasserstoff in dem nach der Theorie erforderlichen Mengenverhältnis enthalten oder in denen der Wasserstoff überwiegt, die also z. B. Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 2 oder 1 : 3 enthalten. Dabei ist es in der Regel besonders vorteilhaft, Kontaktmassen zu verwenden, die einen mehr oder weniger hohen Gehalt an unter den Arbeitsbedingungen nicht reduzierbaren Oxyden verschiedener Art besitzen und kein oder nur verhältnismäßig wenig Eisen, Nickel oder Kobalt enthalten.

Es hat sich nun gezeigt, daß man ölige Produkte, die in der Hauptsache aus sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie höheren Alkoholen und Aldehyden, bestehen, neben Methylalkohol enthält, wenn man Gemische von Wasserstoff und den Oxyden des Kohlenstoffs, die mindestens die doppelte Menge Wasserstoff als Oxyde des Kohlenstoffes enthalten, über die für Druckhydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs geeigneten Kontaktmassen mit einem mehr oder weniger hohen Gehalt an unter den Arbeitsbedingungen nicht reduzierbaren Oxyden, aber keinem oder nur verhältnismäßig geringem Gehalt an Eisen, Nickel oder Kobalt leitet und hierbei die Strömungsgeschwindigkeit niedriger als die zur Methylalkoholbildung führende wählt bzw. im Falle der vorzugsweisen Bildung von Methylalkohol weiter erniedrigt. Solche öligen Produkte sind beispielsweise selbst mit Gasgemischen von 80% Wasserstoff und 20% Kohlenoxyd bei 400 bis 500° noch leicht zu erhalten. Ein Alkaligehalt des Katalysators, der im übrigen zweckmäßig mindestens ein schwer reduzierbares Oxyd enthält, sonst aber sehr verschieden zusammengesetzt sein kann, erleichtert vielfach die Bildung der öligen Verbindungen.

Um zur Bildung hauptsächlich öliger Produkte zu gelangen, ist also bei Verwendung der für die Druckhydrierung von Oxyden des

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

Dr. Karl Krauch, Dr. Karl Hochschwender in Ludwigshafen a. Rh.
und Dr. Walter Schunck in Neurössen.

Kohlenstoffs bekannten Katalysatoren mit den obenerwähnten Eigenschaften lediglich erforderlich, die Geschwindigkeit des Gasgemisches unter sonst unveränderten Bedingungen gegenüber der für die Methylalkoholbildung geeigneten Strömungsgeschwindigkeit zu erniedrigen. Hieraus ergibt sich die technische Regel, zwecks Bildung öligere Produkte mit relativ geringer Strömungsgeschwindigkeit zu arbeiten. Sollte hierbei infolge der Eigenart des angewandten Katalysators statt öligere Produkte Methanol gebildet werden, was sehr einfach aus dem Geruch, Aussehen und spezifischem Gewicht des Reaktionsproduktes zu ersicht ist, so muß mit der Strömungsgeschwindigkeit so weit zurückgegangen werden, bis ölige Produkte gebildet werden, was wiederum sehr leicht sowohl am Geruch des Reaktionsproduktes als an dessen Aussehen festzustellen ist, da die öligen Produkte — im Gegensatz zu dem nur leicht gefärbten Methanol — mehr oder weniger dunkelgelb gefärbt sind. Ferner tritt bei Anwesenheit der öligere Produkte meist von selbst eine Teilung des Rohproduktes in Schichten ein. Eine solche Teilung läßt sich auch sofort durch eine einfache Ölprobe erzielen, bei der 50 ccm des Rohproduktes mit 50 ccm gesättigter Kochsalzlösung geschüttelt werden, worauf nach dem Absetzenlassen die Anzahl der Kubikzentimeter der oberen öligen Schicht abgelesen wird. Durch Multiplikation der Kubikzentimeter mit 2 erhält man direkt den ungefähren Gehalt des Produktes an Öl in Prozenten der Ausbeute.

Noch einfacher gestaltet sich die Ermittlung der optimalen Bedingungen für die Bildung des Öles, wenn direkt unter den speziell gewählten Arbeitsbedingungen ein wesentliche Mengen Öl enthaltendes Rohprodukt gebildet wird, da dann durch Änderung der Strömungsgeschwindigkeit um einen geringen Betrag nach oben bzw. unten unter Zuziehung der genannten Schüttelprobe die günstigsten Bedingungen für die Ölbildung hinsichtlich der Strömungsgeschwindigkeit ohne weiteres ermittelt werden können.

Beispiel 1

In einem druckfesten Kontaktofen, der innen mit Kupfer ausgekleidet ist, werden 30 kg einer Kontaktmasse eingefüllt, die durch Eintragen von Zinkoxyd in geschmolzenes Kaliumdichromat und nachträgliche Reduktion mit Wasserstoff hergestellt wurde. Bei einer Temperatur von etwa 480° wird durch diese Kontaktmasse ein Gasgemisch, bestehend aus 15 bis 20% Kohlenoxyd und ungefähr 75% Wasserstoff (der Rest des Gasgemisches besteht aus Stickstoff, Kohlen-

dioxyd und Methan), unter einem Druck von 200 Atm. mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 bis 30 cbm pro Stunde (berechnet auf entspanntes, kaltes Gas) hindurchgeleitet. In der gekühlten Vorlage scheiden sich außer Methylalkohol auch ölige Produkte (Isobutylöl), hauptsächlich höhere Alkohole, ferner Aldehyde, Amine usw. sowie geringe Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe ab, die u. U., insbesondere bei geringer Wasserbildung, im Alkohol gelöst bleiben. Das Rohprodukt kann in beliebiger Weise aufgearbeitet und in seine wertvollen Bestandteile zerlegt werden.

Die jeweils anzuwendende günstigste Strömungsgeschwindigkeit richtet sich nach der Natur des Katalysators und den sonstigen Bedingungen, wie z. B. Gefäßwand, Temperatur, Mischungsverhältnis und Druck der Gase.

Beispiel 2

Über 700 g einer Kontaktmasse, erhalten durch innige Mischung von 10 Teilen Chromtrioxyd, 8 Teilen Zinkoxyd und 8 Teilen Bariumhydroxyd, wird bei einer Temperatur von 450 bis 500° ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit 25 bis 30% Kohlenoxyd unter einem Druck von 180 Atm. geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches beträgt pro Stunde 1 bis 1,5 cbm, auf entspanntes Gas bezogen. Die in der Vorlage sich ansammelnde Flüssigkeit ergibt nach dem Abdestillieren des Methylalkohols ein Öl, das 80% in Wasser unlösliche bzw. schwerlösliche Teile, hauptsächlich höhere Alkohole, enthält.

Beispiel 3

Wird ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch mit 25 bis 30% Kohlenoxyd durch 100 g einer Kontaktmasse, hergestellt aus 5 Teilen Wolframsäure, 2 Teilen Kupferoxyd und 3 Teilen Bleioxyd, bei 480° und etwa 200 Atm. Druck mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 300 l pro Stunde geschickt, so entstehen neben Methylalkohol beträchtliche Mengen öligere, höhere Alkohole und andere Verbindungen enthaltende Produkte. Wendet man dagegen eine Strömungsgeschwindigkeit von 5 000 l Gasgemisch pro Stunde an, so erhält man praktisch ausschließlich Methylalkohol.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von öligeren Produkten, die in der Hauptsache aus sauerstoffhaltigen organischen Produkten, wie höheren Alkoholen und Aldehyden, neben Methylalkohol bestehen, durch

Überleiten eines Gemisches von Oxyden
des Kohlenstoffs und Wasserstoffs bei
hoher Temperatur und hohem Druck über
die für die Druckhydrierung von Kohlen-
oxyden geeigneten Kontaktmassen mit
5 einem mehr oder weniger hohen Gehalt an
unter den Arbeitsbedingungen nicht redu-
zierbaren Oxyden, dadurch gekennzeich-

net, daß man das mindestens die doppelte
Menge Wasserstoff als Oxyde des Koh- 10
lenstoffs enthaltende Gasgemisch mit einer
geringeren Geschwindigkeit als der zur
Methylalkoholbildung führenden über Ka-
talytoren leitet, die keinen oder nur
verhältnismäßig geringen Gehalt an Eisen, 15
Nickel oder Kobalt besitzen.