

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM

2. JUNI 1942

2057

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 721 359

KLASSE 12^o GRUPPE I 03

I 52079 IVd/12^o

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. April 1935 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 30. April 1942

Bei der Reduktion der Oxyde des Kohlenstoffs, insbesondere des Kohlenoxyds, mit Wasserstoff zu gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen oder zu sauerstoffhaltigen Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren wird eine erhebliche Wärmemenge gebildet, die leicht zu einer unerwünschten Steigerung der Temperatur führt, wenn nicht für eine sorgfältige Ableitung der überschüssigen Wärme gesorgt wird. Man hat zu diesem Zweck schon die Katalysatoren in Taschen oder enge Rohre aus gut wärmeleitenden Stoffen gefüllt, die von einem Kühlmittel umströmt wurden, oder auch in mehr oder weniger dünner Schicht auf kühlbare flache Platten mit guter Wärmeleitfähigkeit oder anders geformte Wärmeleiter ausbreitet.

Diese Maßnahmen haben aber den Nachteil, daß die Wärmeableitung von dem einzelnen Katalysatorteilchen, also von der Stelle, wo die Wärme frei wird, sehr unvollkommen erfolgt, daß die Hauptmenge der überschüssigen Wärme vielmehr vom Katalysator zunächst auf das Reaktionsgas übertragen und erst von diesem durch die Kühlvorrichtungen abgeführt wird oder über wei-

tere Katalysatorteilchen zum Wärmeleiter übertragen werden muß. Dies ist auch bei der Arbeitsweise der Fall, bei der die Katalysatoren in dünner Schicht auf einem guten Wärmeleiter gebracht werden, weil auch hier die an der Oberfläche der Katalysatorschicht gebildete Wärme von Korn zu Korn übertragen werden muß, ehe sie an den Wärmeleiter gelangt, so daß inzwischen durch die weiter stattfindende Umsetzung der Katalysator an der Oberfläche leicht überhitzt und dadurch in seiner Wirksamkeit beeinträchtigt wird.

Es wurde nun gefunden, daß man die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff in sehr vorteilhafter Weise und ohne die erwähnten Nachteile durchführen kann, wenn man als Katalysatoren von einem Heiz- bzw. Kühlmittel durchflossene Apparaturteile benutzt, die aus Eisen oder Eisenlegierungen bestehen und an der mit den reagierenden Gasen in Berührung kommenden Oberfläche, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivatoren, geätzt sind. Hierdurch wird eine innige und daher sehr wirksame Verbindung der katalytisch wirkenden Oberfläche mit dem Kühlsystem herbeigeführt.

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

Dr. Eduard Linckh und Dr. Fritz Winkler in Ludwigshafen, Rhein.

3

Als geeignete Metalle für die Apparaturteile, die nach Ätzung, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivatoren, brauchbare Katalysatoren bilden, kommen z. B. in Betracht:

5 Eisen, Flußstahl, Sonderstähle und andere Eisenlegierungen. Die katalytisch wirksamen Metalle können galvanisch, durch Plattierung oder sonstwie auf die Apparaturteile aufgebracht werden, wobei natürlich darauf zu achten ist, daß eine gut wärmeleitende Verbindung entsteht.

Als Katalysator kann z. B. eine geätzte Rohrschlinge aus Flußstahl benutzt werden, durch die das Kühl- oder Heizmittel fließt, oder auch ein Bündel enger Rohre, wobei das Gas entweder an den Rohren vorbeigeleitet wird, während das Kühl- oder Heizmittel durch die Rohre fließt, oder durch die Rohre strömt, während das Kühl- oder Heizmittel sie außen umspült. Die Rohre können auch mit Rippen oder anderen die Oberfläche vergrößernden Vorrichtungen versehen sein.

Die Ätzung der Katalysatoroberfläche kann z. B. mit geeigneten Säuren durchgeführt werden. Besonders geeignet für die Ätzung von Flußstahl sind Essigsäure und Salpetersäure. Auch andere Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure, Pikrinsäure, sind gut geeignet. Den zur Ätzung dienenden Säuren können 30 Aktivatoren, z. B. Verbindungen von Uran, Alkalimetallen, Kupfer, Silber, Magnesium, Quecksilber, Mangan oder Chrom, insbesondere Uranylнитrat, Kupfernitrat, Magnesiumnitrat oder Kaliumnitrat zugesetzt werden. Für manche Metalle können auch Alkalien, insbesondere wäßriges Ammoniak, oder auch Salze zum Ätzen verwendet werden.

Die Ätzung kann ferner unter Anwendung der Elektrolyse erfolgen, z. B. in wäßrigen Lösungen geeigneter Säuren, Salze oder Basen, gegebenenfalls in Gegenwart von Aktivatoren. Man kann die Ätzung auch mit entsprechend angreifenden Gasen, z. B. mit 45 Chlorwasserstoff oder Stickoxyden, oder mit Dämpfen oder geschmolzenen Stoffen ausführen. Die verschiedenen Arten der Ätzung können auch nebeneinander oder nacheinander angewendet werden.

Als Heiz- und Kühlmittel sind Gase, überhitzter oder gesättigter Wasserdampf, Heißwasser, Öl, Metall- und Salzschnmelzen u. dgl. verwendbar.

Man hat bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen zwar schon Katalysatoren verwendet, die vorher mit Alkalien aktiviert wurden. Ganz abgesehen davon, daß dabei die verstärkte Wirkung der Katalysatoren nicht einer Ätzung 50 der mit den Alkalien versetzten Stoffe, sondern offensichtlich der Anwesenheit der Alka-

lien zugeschrieben wurde, wurden in den bekannten Fällen nicht die Oberflächen der Apparaturteile, sondern in das Umsetzungsgefäß eingebrachte Katalysatoren, wie Späne und Drahtnetze, aktiviert. 65

Beispiel

In einem Hochdruckrohr von 90 mm Lichter Weite und 800 mm Länge, das innen mit Kupfer ausgeschlagen ist, befindet sich eine Stahlrohrspirale mit 46 Windungen von etwa 50 mm Windungsdurchmesser. Das 8 m lange Stahlrohr besteht aus Mannesmannflußstahl von 5 mm lichter Weite und 8 mm äußerem Durchmesser. 75

Die äußere Oberfläche der Spirale wird 48 Stunden mit einer Lösung von 1000 ccm Eisessig, 100 g Uranylнитrat und 10 g Kaliumnitrat geätzt. Die Lösung wird alle 2 Stunden aufgestrichen und angetrocknet. Entstandener Rost wird abgewischt. 80

Durch die so vorbereitete Spirale wird als Heiz- und Kühlmittel überhitzter Wasserdampf von 12 atü geleitet. Man schickt 85 dann 24 Stunden bei 394° und 100 atü Druck Wasserstoff allein durch den Ofen und leitet anschließend 17 Tage lang ohne Unterbrechung ein Gemisch von 50% Kohlenoxyd und 50% Wasserstoff bei einer Reaktions- 90 temperatur von 368 bis 412° und 100 atü mit einem stündlichen Durchsatz von 2 cbm durch. Hierbei wird stündlich 1 cbm Endgas erhalten, das 127 g Öl und leichtflüchtige 95 Kohlenwasserstoffe enthält. Das Restgas hat die folgende Zusammensetzung:

CO ₂	36,9%	
C ₂ H ₂	3,9%	100
CO	15,3%	
H ₂	20,9%	
C ₂ H ₆	5,2%	
CH ₄	13,9%	
N ₂	3,9%	105

Die Oberfläche des Katalysators beträgt 2000 qcm, die stündliche Belastung also 11 je Quadratcentimeter.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren von einem Heiz- bzw. Kühlmittel durchflossene Apparaturteile benutzt, die aus Eisen oder Eisenlegierungen bestehen und an der mit den reagierenden Gasen in Berührung 115 kommenden Oberfläche, gegebenenfalls unter Zusatz von Aktivatoren, geätzt sind. 120

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Benutzung von unter Anwendung der Elektrolyse in saurem, neutralem oder alkalischem Mittel geätzten Apparaturteilen.

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Benutzung von mittels

Gasen oder Dämpfen geätzten Apparaturteilen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, gekennzeichnet durch die Benutzung von unter Anwendung verschiedener Ätzarten gleichzeitig oder nacheinander geätzten Apparaturteilen.