

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEBEN AM
13. APRIL 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

3950

Nr 734218

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

I 62510 IVd/12^o

✱ Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Gustav Wirth in Leuna, Kr. Merseburg, ✱
ist als Erfinder genannt worden.

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main
Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff
zu Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 24. September 1938 an
Patenterteilung bekanntgemacht am 11. März 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll.

Bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül bietet bekanntlich die Wärmeabführung wegen der großen frei werdenden Umsetzungswärme erhebliche Schwierigkeiten, insbesondere wenn man mit Katalysatoren, wie Nickel, Kobalt, Eisen, arbeitet, bei deren Verwendung die Temperatur innerhalb sehr enger Grenzen gehalten werden muß. Um eine gleichbleibende Temperatur zu erhalten, hat man schon vorgeschlagen, die Umsetzung in mehreren engen, voneinander getrennten, mit Katalysatoren gefüllten und von einem Kühlmittel umspülten Räumen stattfinden zu lassen. Aber auch hier treten Nachteile auf, insbesondere sind in diesen Räumen die Temperaturen innerhalb jedes Querschnitts sehr ungleichmäßig.

Es wurde nun gefunden, daß man bei der genannten Umsetzung nicht nur eine gleichbleibende Temperatur an jeder Stelle des Reaktionsraumes, sondern auch eine gleichmäßige Temperaturverteilung innerhalb dieses Raumes erhält, wenn man bei Verwendung von mit einem Kühlmittel umspülten engen Rohren den Katalysator in diesen Rohren in der Weise anordnet, daß die Gase an den Wänden der Rohre einen engen, durch Katalysatorstücke nicht oder nur wenig behinderten Weg durchströmen, während in der Mitte der Rohre zwischen den Katalysatorstücken kein oder nur wenig Zwischenraum bleibt. Am besten werden die Rohre mit tablettenförmigen aufeinandergeschichteten Katalysatorstücken von nur wenig geringem Durchmesser als der lichten Weite der Rohre oder mit einem stangenförmigen

Katalysator von entsprechendem Durchmesser gefüllt. Man kann aber auch andere Formen wählen, z. B. Kugeln oder eiförmige Stücke, die einen entsprechenden Durchmesser haben, oder Würfel von der entsprechenden Stärke oder Prismen von der entsprechenden Grundfläche oder auch weniger regelmäßige Formen, z. B. unregelmäßige Brocken, wenn nur in der Mitte der
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60

Rohre keine oder nur wenige freie Zwischenräume bestehen, dafür aber an den Wänden die Gase um so leichter entlang strömen können. Die Tabletten, Zylinder, Prismen, Kugeln, Würfel usw. brauchen nicht konzentrisch in den Rohren angeordnet zu sein, sondern können mehr oder weniger nach der einen Seite der Rohrwand zu liegen. Dies ist immer der Fall, wenn man die Umsetzung in geneigten oder horizontalen Rohren ausführt. Beim Arbeiten in vertikalen Rohren ordnet man den Katalysator zweckmäßig so an, daß an allen Stellen etwa der gleiche Abstand zwischen Katalysator und Rohrwand besteht; bei Rohren mit kreisförmigem Querschnitt benutzt man also vorteilhaft konzentrisch angeordnete zylinderförmige Tabletten oder Stangen, bei Rohren mit elliptischem oder polygonalem Querschnitt konzentrisch angeordnete Tabletten oder Stangen von der gleichen Form usw.

Im allgemeinen verwendet man beim Arbeiten in der Gasphase Rohre mit einem inneren Durchmesser von 5 bis 25 mm, vorteilhaft beträgt der innere Durchmesser
 5
 10
 15
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 50
 55
 60

5 bis 10 mm; die Größe der Katalysatorstücke wird dann der lichten Weite der Rohre so angepaßt, daß ein Zwischenraum zwischen Katalysator und Rohrwand entsteht, dessen durchschnittlicher Querschnitt einem konzentrischen Kreisring von 0,2 bis 2 mm, vorteilhaft 0,2 bis 1 mm Breite entspricht. Beim Arbeiten in der flüssigen Phase kann man weitere Rohre und weitere Zwischenräume zwischen Rohrwand und Katalysator wählen, weil wegen der höheren spezifischen Wärme der flüssigen Stoffe die Wärmeaufnahme im Reaktionsraum eine größere ist.

Das beschriebene Verfahren ist besonders vorteilhaft für die Durchführung der Umsetzung unter Druck, weil in diesem Fall die Wärme besser als bei den bisher üblichen Vorrichtungen abgeleitet werden kann. Man kann Drucke bis zu 200 at und mehr anwenden. In vielen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, unter 25 at zu arbeiten.

Das Verfahren ist nicht an eine bestimmte Länge der Umsetzungsrohre oder eine bestimmte Höhe der Katalysatorschicht gebunden. Im allgemeinen beträgt diese über 1 m, z. B. 2 m.

Die Umsetzung kann in einem Rohr oder einer Reihe parallel geschalteter Rohre oder auch in mehreren hintereinandergeschalteten Rohren oder mehreren hintereinandergeschalteten Reihen von parallel geschalteten Rohren ausgeführt werden. Im letzten Fall ordnet man die Katalysatoren in dem ersten Rohr bzw. der ersten Reihe parallel geschalteter Rohre zweckmäßig in der oben beschriebenen Weise an; in den folgenden Rohren bzw. Reihen von Rohren, in denen wegen der schon teilweise stattgefundenen Umsetzung die Wärmetönung geringer ist, kann auch die bisher übliche Anordnung der Katalysatoren verwendet werden. Auch bei der Umsetzung in hintereinandergeschalteten Rohren kann gewöhnlicher oder erhöhter Druck angewandt werden. Zweckmäßig arbeitet man auch hier unter erhöhtem Druck, der in den einzelnen Rohren auch verschieden sein kann, z. B. 25 at im ersten Rohr, 10 at im zweiten oder umgekehrt 10 at im ersten und 25 at im zweiten Rohr.

Bei der Umsetzung in parallel geschalteten Rohren werden diese zweckmäßig zu Bündeln vereinigt, z. B. ähnlich wie bei Dampfkesseln eingeschweißt oder eingewalzt. Um das Einfüllen der Katalysatoren in die Rohre zu erleichtern, können diese an dem einen Ende aufgeweitet sein. Das Durchfallen der Katalysatoren am Ende wird mit Sieben o. dgl. verhindert. Auch am oberen Ende kann man eine Haltevorrichtung anbringen, die ein Herausblasen der Katalysatoren verhindert, wenn die Gase von unten nach oben strömen.

Als wärmeabführendes, die Umsetzungsrohre umspülendes Mittel verwendet man am besten eine strömende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei oder etwas unterhalb der Umsetzungstemperatur liegt, so daß die den Rohren entzogene Wärme durch Dampfentwicklung abgeführt wird. Aber auch andere Kühlflüssigkeiten kann man verwenden, wenn man sie genügend schnell an den Rohren vorbeiströmen läßt. Die Kühlung kann auch durch Gase erfolgen, z. B. durch die der Umsetzung zuzuführenden, wobei man gegebenenfalls noch ein zusätzliches Kühlmittel für einen Teil der Rohre verwenden kann.

Das Gas kann ein oder mehrere Male durch jedes Reaktionsrohr durchgeleitet werden.

Die Reaktionsrohre können ganz oder teilweise mit dem Katalysator gefüllt werden. Im letzten Fall kann der nicht gefüllte Teil der Rohre zur Vorwärmung der Gase dienen.

Die umzusetzenden Gase können mit inerten Gasen, wie Stickstoff oder Kohlen-

dioxyd, verdünnt werden. Das Verhältnis der Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff in dem Gas kann sehr verschieden sein. Gase mit Kohlenoxydüberschuß sind ebenso wie solche mit Wasserstoffüberschuß verwendbar. Die Gase können vor der Umsetzung auch einer beliebigen anderen Behandlung, z. B. einer Entstaubung, einer Waschung mit organischen Flüssigkeiten, einer Erhitzung auf hohe Temperaturen o. dgl., unterworfen werden. Enthalten die Gase Verunreinigungen, wie Schwefel oder Schwefelverbindungen, so reinigt man sie vorher nach einem der hierfür üblichen Verfahren.

Die Reaktionstemperaturen sind je nach der Art des angewandten Katalysators und dem herrschenden Druck verschieden; sie liegen zwischen etwa 150 und 350°.

Beispiel

In einen Röhrenofen mit Röhren von 6 mm Durchmesser wird ein Katalysator aus 85 Teilen Kobalt und 15 Teilen Thoriumoxyd auf 85 Teilen Kieselgur, der vorher abgesehen wurde und eine Körnung zwischen 1 und 2 mm hat, lose eingefüllt. Hierauf leitet man durch diesen Ofen bei 180° und unter gewöhnlichem Druck ein Synthesegas aus 30% Kohlenoxyd, 60% Wasserstoff und 10% Begleitgasen mit einer Geschwindigkeit von stündlich 150 cbm je cbm Katalysatorraum. Man erhält dabei eine Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen von 96,2 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Die innerhalb der Katalysatorschicht auftretenden Temperaturunterschiede betragen etwa 2°. Preßt man dagegen den gleichen Katalysator in Pillen von 5 mm Durchmesser und schichtet diese in Röhren von ebenfalls 6 mm Durchmesser aufeinander, so erhält man unter denselben Bedingungen eine Ausbeute von 105 g flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Temperaturunterschiede innerhalb des Katalysators können dabei nicht festgestellt werden. In beiden Fällen werden die Katalysatorrohre von außen durch unter einem Druck

von 10,2 at gehaltenes verdampfendes Wasser gekühlt.

Arbeitet man in derselben Weise, jedoch bei erhöhtem Druck, so sind die Unterschiede in der erhaltenen Ausbeute noch größer. Bei Verwendung der mit Katalysatorpillen gefüllten engen Rohre steigt unter einem Druck von 20 at und einer Temperatur des Kühlmittels von 180° die Ausbeute an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen auf 115 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Es ergeben sich dabei keine Schwierigkeiten hinsichtlich der Wärmeabführung. Beim Arbeiten mit dem Katalysator, der eine Körnung zwischen 1 und 2 mm hat, muß man bei 20 at die Temperatur auf 175° senken, weil sonst die Bildung unerwünschter gasförmiger Kohlenwasserstoffe so groß wird, daß die Ausbeute den bei gewöhnlichem Druck erhaltenen Wert von 96,2 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unterschreitet. Man erhält bei 175° eine Ausbeute von 98,5 g flüssiger und fester Kohlenwasserstoffe je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in engen, von einem Kühlmittel umspülten Röhren durchführt, in denen der Katalysator in der Weise angeordnet ist, daß an den Wänden der Rohre ein enger, durch Katalysatorstücke nicht oder nur wenig behinderter Weg für die umzusetzenden Gase frei bleibt, während in der Mitte der Rohre keine oder nur wenige freie Räume bleiben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in zylindrischen Röhren durchführt, in denen zylindrische Katalysatorstücke eingefüllt sind, deren Querschnitt um wenig geringer ist als die lichte Weite der Rohre.