

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM
28. OKTOBER 1944

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 748 156

KLASSE 12^o GRUPPE 103

M 139536 IVd/12^o

1011



Dr.-Ing. Wilhelm Herbert in Frankfurt, Main,



ist als Erfinder genannt worden

Die Angabe des Patentinhabers unterbleibt
(VO, vom 15.1.44 — RGBl II S. 5)

Verfahren zur Umwandlung von niedermolekularen olefinischen Kohlenwasserstoffen
in höhermolekulare Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reich vom 20. Oktober 1937 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 23. März 1944

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Bei der Gewinnung von höheren Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffverbindungen durch katalytische Kohlenoxydhydrierung hat man dem kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Ausgangsgas schon 40% und mehr Stickstoff, Methan, Äthan, Edelgase o. dgl. inerte Gase zugesetzt, die dazu dienen, die bei der Umsetzung auftretende Wärme aus dem Katalysator aufzunehmen und abzuleiten. Die Verdünnung des Ausgangsgases mit inerten, an der Reaktion nicht teilnehmenden Gasen konnte auch durch Kreislaufführung der Gase herbeigeführt werden. Aus dem im Kreislauf geführten Gasstrom wurden die wertvollen Reaktionserzeugnisse außer dem Methan, Äthan u. dgl., die sich allmählich anreicherten, bis der gewünschte Verdünnungsgrad des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisches im Reaktionsgas erreicht war, herausgenommen. Danach wurde dem Kreislaufgas vor Eintritt in den Katalysator frisches Syn-

thesegas zugegeben und eine entsprechende Gasmenge aus dem Kreislauf ausgeschieden. Ein anderes bekanntes Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen arbeitete in flüssiger Phase. Es befindet sich der Katalysator hierbei also in einem Bade von flüssigen Reaktionserzeugnissen oder anderen ähnlichen Stoffen. Das Gas wird von unten nach oben durch die Flüssigkeitssäule geleitet. Das Flüssigkeitsbad soll dabei bewirken, daß der Katalysator gekühlt und auf einer gleichmäßigen Reaktionstemperatur gehalten wird. Dabei kann die Flüssigkeit, in die der Katalysator untergetaucht ist, dadurch hergestellt werden, daß aus den oben aus dem Kontakt-raum abströmenden Gasen durch Kühlung die verflüssigbaren Stoffe abgeschieden werden, die man dann in den Kontakt-raum zurückfließen läßt. Indessen hat sich dieses Verfahren als wenig brauchbar erwiesen, weil das Flüssigkeitsbad, in dem der Katalysator sich

befindet, auf die Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff außerordentlich nachteilig wirkt. Es werden hohe Reaktionstemperaturen erforderlich. Aber auch dann bleiben die Ausbeute und der zulässige Gasdurchsatz verhältnismäßig gering. Auch entstehen im wesentlichen nur gesättigte Kohlenwasserstoffe und sehr große Methanmengen. Deshalb hat sich dieses bekannte Verfahren ebenso wie das ersterwähnte nicht in die Praxis einführen können.

Die durch Kohlenoxydhydrierung, insbesondere bei Verwendung von Kobaltkatalysatoren, gewonnenen Benzine haben bekanntlich eine geringe Klopfestigkeit. Um nun zu höherwertigen Erzeugnissen zu gelangen, hat man die niedrigersiedenden Fraktionen der Kohlenoxydhydrierung, insbesondere olefinhaltige Benzine, aber auch höhersiedende Öle nach Spaltung in niedrigersiedende mit Hilfe von Aluminiumchlorid oder ähnlichen Katalysatoren polymerisiert. Diese bekannten Verfahren haben indessen den Nachteil, daß noch eine gesonderte Aufarbeitung der bei der Kohlenoxydhydrierung anfallenden Öle erforderlich ist, die zudem nicht verlustlos durchgeführt werden kann.

Deshalb ist schon versucht worden, ähnliche Erzeugnisse in einem einzigen Verfahrensgang zu gewinnen. Anstatt zunächst Äthylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren zu erzeugen, die aus Koks, Holzkohle, Kieselsäure, Tonerde, Kaolin o. dgl. bestanden und die mit Metallen, wie Nickel, Platin, Palladium oder deren Oxyden, aktiviert waren, und dann unter Verwendung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid als Katalysator zu polymerisieren, hat man das Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff unmittelbar zu höheren Kohlenwasserstoffgemischen von erdölähnlicher Zusammensetzung an Katalysatoren der Äthylenerzeugung umsetzen wollen, die mit Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid getränkt sind. Indessen ist diesem Verfahren ein technischer oder wirtschaftlicher Erfolg nicht beschieden gewesen. Ferner hat man olefinische gasförmige Stoffe mit Wassergas über Eisenspäne bei Temperaturen von 425 bis 650° geleitet, um vorwiegend aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Xylol oder Toluol, zu gewinnen. Oder es wurden nach einem anderen bekannten Verfahren ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Mischung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff über Katalysatoren der Methanolsynthese unter den für diese Synthese üblichen Bedingungen geleitet. Hierbei entstanden indessen im wesentlichen nur gesättigte Kohlenwasserstoffe. Auch waren die Ausbeuten bei diesen bekannten Verfahren unzureichend, und es traten störende Nebenreaktio-

nen auf, die zu einem vorzeitigen Unbrauchbarwerden der benutzten Katalysatoren führten.

Demgegenüber bezieht sich die Erfindung auf die Umwandlung von niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen in höhermolekulare Verbindungen unter Zuhilfenahme von Kohlenoxyd und gegebenenfalls Wasserstoff enthaltenden Gasen mit Kontaktmassen, die das hydrierend wirkende Metall in metallischer Form oder teils in metallischer und teils in oxydischer Form enthalten und die gegebenenfalls auf Trägersubstanzen aufgetragen sind, bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, von z. B. 2 bis 200 at und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen von im allgemeinen unterhalb 300°.

Es wurde nämlich gefunden, daß olefinische Kohlenwasserstoffe in höhermolekulare Verbindungen, gegebenenfalls sogar in hochschmelzende feste, dadurch überführt werden können, daß die olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemische, besonders solche, die durch Kohlenoxydhydrierung gewonnen wurden, mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen, gegebenenfalls unter Druck mit bekanntermaßen paraffinbildenden Katalysatoren unterhalb 300° in bekannten Kontaktöfen, behandelt werden, in denen die Kontakte indirekt von Kühlmitteln umspült werden. Sind in den Ausgangskohlenwasserstoffen außer olefinischen noch paraffinische Kohlenwasserstoffe vorhanden, so werden von der Umwandlung in der Hauptsache nur die olefinischen Kohlenwasserstoffe erfaßt, während die paraffinischen nicht oder nur wenig verändert werden. Im Verfahren gemäß der Erfindung bilden sich aus niedrigersiedenden olefinischen Verbindungen höhersiedende, die ebenfalls olefinischen Charakter haben oder sogar sauerstoffhaltig sind. Es entstehen also Stoffe, die sich für die Technik als besonders wertvoll erwiesen haben. Ist bei der Umwandlung auch noch Wasserstoff zugegen, so werden neue, vorzugsweise olefinische Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffverbindungen gebildet. Diese Reaktion verläuft mit guter Ausbeute, und es ist die Einhaltung verhältnismäßig hoher Gasdurchsätze möglich, d. h. man kann Gasdurchsätze anwenden, wie sie bei der Kohlenoxydhydrierung üblich sind.

Für das Verfahren gemäß der Erfindung können auch andere Ausgangsstoffe als die olefinischen Kohlenwasserstoffe der Kohlenoxydhydrierung verwendet werden, z. B. entsprechende Erzeugnisse der Erdölverarbeitung.

Beispielsweise läßt sich das neue Verfahren in der Weise gestalten, daß aus den den Kontaktofen verlassenden Gasen die Kohlenwasserstoffe abgetrennt, in hoch- und niedrigsiedende Anteile zerlegt und die niedrigsiedende

denden, vorwiegend ungesättigten Anteile in den Kontaktofen zurückgeführt werden. Die Zurückführung geschieht z. B. so, daß die olefinischen Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffverbindungen am Katalysator allmählich niederrieseln und von ihm, soweit sie flüssig sind, unten abtropfen.

Der erfindungsgemäße Aufbau von höhermolekularen Verbindungen aus niedrigmolekularen olefinischen Kohlenwasserstoffen in Berührung mit Kohlenoxyd und gegebenenfalls auch Wasserstoff enthaltenden Gasen und mit Kontaktmassen, die das hydrierend wirkende Metall in metallischer Form oder teils in metallischer und teils in oxydischer Form enthalten, läßt sich aber auch bei der Synthese mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ohne vorherige Trennung der olefinischen Verbindungen von den Reaktionsgasen bewirken. Bisher hat man angenommen, daß Kohlenoxyd sich mit dem Metall des Kontaktes, beispielsweise eines Kobaltkontaktes, unter Bildung von Metallcarbid umsetzt, worauf der Carbidkohlenstoff durch Wasserstoff in CH_2 verwandelt wird und sich die CH_2 -Gruppen mehr oder weniger weitgehend polymerisieren. Es hat sich nun gezeigt, daß auch bereits fertiggebildete ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der Benzinsynthese erneut durch Kohlenoxyd angegriffen und in höhermolekulare Verbindungen umgewandelt werden.

Diese neue Erkenntnis führt zu der Möglichkeit, bei der Benzinsynthese zu ganz definierten Produkten zu gelangen. Man kann also zu einer Gewinnung hochsiedender, z. B. fester Stoffe dadurch kommen, daß die niedrigsiedenden Erzeugnisse der Kohlenwasserstoffsynthese in den abströmenden Gasen belassen und mit diesen wieder in den Kontaktofen eingeführt werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens gemäß der Erfindung liegt darin, daß man unter Einhaltung entsprechender Reaktionsbedingungen einerseits vorwiegend feste Erzeugnisse, andererseits aber auch wieder vorwiegend flüssige Produkte gewinnen kann. Höchrsiedende Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffverbindungen erhält man z. B. beim Arbeiten unter hohem Druck, niedrigen Temperaturen unter 220° , vorteilhaft unter 190° , und geringen Gasdurchsätzen von z. B. unter 5 Normalliter je Stunde und je Gramm aktives Metall der Kontaktmasse, beispielsweise 1 l je Stunde und Gramm.

Zwecks Wärmeersparnis empfiehlt sich ein Wärmeaustausch zwischen dem austretenden und eintretenden Gas. Bei sehr hohem Kreislauf ist gegebenenfalls noch eine zusätzliche Aufheizung erforderlich. Dabei kann der

Kreislauf der abgekühlten Endgase vorteilhaft gleichzeitig zur Abführung der Reaktionswärme aus dem Katalysator nutzbar gemacht werden, indem beispielsweise die Endgase zunächst teilweise oder ganz als Kühlmittel für den Katalysator dienen, und alsdann unmittelbar in den Ofen und über den Kontakt geleitet zu werden. Bei der Herstellung höhersiedender Erzeugnisse ist eine Kreislaufführung der Gase durch den Kontaktofen besonders durch die Entfernung von Reaktionswasser von der Kontaktfläche von Vorteil. Viele Katalysatoren werden nämlich durch die Adsorption von Wasserdampf erheblich in ihrer Wirkung beeinträchtigt, beispielsweise bildet sich bei 50 at in der Nähe der Austrittsstelle der Reaktionserzeugnisse aus dem Kontaktofen eine wasserdampfgesättigte Atmosphäre, in welcher der Partialdruck des Wasserdampfes bei den niedrigen Reaktionstemperaturen, die meist unter 200° liegen, den Sättigungsdruck übersteigt, so daß dann sogar flüssiges Wasser aus dem Kontaktofen herausläuft. Aber nicht nur im Sättigungsfall, sondern schon weit unterhalb der Sättigungsgrenze wird die Aktivität des Kontaktes durch die Gegenwart von Wasserdampf herabgesetzt. Diese Nachteile werden erfindungsgemäß in steigendem Maße vermieden durch die häufige und gründliche Entfernung des Wasserdampfes aus den im Kreislauf geführten Gasen, gegebenenfalls bis zur Trocknung der Kreislaufgase zweckmäßig zusammen mit der Abscheidung der gebildeten Kohlenwasserstoffe.

Vorteilhaft arbeitet man mit Gasen, die mehr als 1 Volumteil Kohlenoxyd auf 2 Volumteile Wasserstoff enthalten. Z. B. wird fein gereinigtes Wassergas mit etwa 40% Kohlenoxyd und 50% Wasserstoff oder auch reines Kohlenoxyd angewandt. Man erhält hierbei in mit dem Kohlenoxydgehalt der Gase zunehmendem Maße hochmolekulare und sauerstoffhaltige Produkte.

Die unerwünschte Absättigung der eingebrachten olefinischen zu paraffinischen Kohlenwasserstoffen läßt sich noch weiter dadurch vermindern, daß man die bei der Reaktion gebildeten Stoffe möglichst im Entstehungszustand oder kurz danach abfängt und sie vor einer weiteren Einwirkung des Wasserstoffs mit Hilfe hoher Gaskreislaufgeschwindigkeiten, z. B. zehn- bis fünfzigfachen Kreislauf, oder einer Kreislaufführung der Gase unter Herausnahme der gewünschten Endprodukte schützt.

Man kann aber die Erzeugnisse des Verfahrens gemäß der Erfindung schließlich auch einer an sich bekannten polymerisierenden Behandlung unterwerfen. Dies kann derart geschehen, daß der Kontaktofen in zahlreiche

Schichten aufgeteilt wird, welche abwechselnd aus Hydrierungs- und Polymerisationskatalysatoren bestehen. An Stelle des schichtweisen Aufbaues können auch mehrere, z. B. kurz gebaute Kontaktöfen, die abwechselnd mit Hydrierungs- bzw. Polymerisationskatalysatoren gefüllt sind, verwendet werden. Man kann in der ersten Kontaktschicht einen Kobalt-Thorium-Kontakt, wie er bei der bekannten Fischer-Synthese verwendet wird, und in der nächsten Schicht einen für die Herstellung von Polymerbenzin aus Propylen, Butylen o. dgl. geeigneten, an sich bekannten Katalysator, z. B. Phosphorsäure, auf Bimsstein verwenden.

Hierdurch erhält man eine außerordentlich verstärkte Erzeugung an motorisch wertvollen ungesättigten bzw. deren Polymerprodukte.

Beispiel

In einem Kontaktofen mit einem Kontakt, bestehend aus 30% metallischem Kobalt, 6% Thoriumoxyd, 64% Kieselgur, wird bei einer Temperatur von 175° und einem Druck von 50 at ein Synthesegas, bestehend aus 36% CO, 56% H₂ und 8% N₂, geleitet. Unter diesen Bedingungen bilden sich normalerweise 7 g gasförmige, leicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe, 25 g Benzin, 40 g höhersiedende Öle und 68 g Paraffin je Normalkubikmeter Wasserstoff und Kohlenoxyd im Synthesegas. Gibt man nun dem Eintrittsgas Dämpfe von hocholefinischem Benzin, z. B. 1 kg eines mit Eisunkontakten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugten Benzins (Siedebereich 180 bis 250°) je Normalkubikmeter Synthesegas, zu oder berieselt man den Kontakt mit diesem Benzin, so findet man von dem für die Berieselung bzw. Beimischung verwendeten Benzin nur noch 550 g je Normalkubikmeter Eintrittsgas unter den Endprodukten wieder, während sich eine gegenüber dem bisherigen Betrieb erhöhte Menge an paraffin- und ölartigen Erzeugnissen, und zwar statt 68 g + 40 g = 108 g, nunmehr 560 g gebildet haben.

Ein Schema einer Anlage zur Ausführung des Verfahrens nach der Erfindung mit und ohne Kreislaufführung der Synthesegase ist auf der beiliegenden Zeichnung wiedergegeben.

1 ist ein Kompressor, der die fein gereinigten Kohlenoxyd- und Wasserstoff enthaltenden Gase, z. B. Synthesegas, für die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch die Leitung 2 und gegebenenfalls einen Gaserhitzer 1^a in den Kontaktofen 3 drückt. Nach Durchgang durch den Kontaktofen 3, der mit den in dem Beispiel beschriebenen Kontaktmassen ausgefüllt ist, gelangt das Reaktionsgas in einen Wärmeaustauscher 4 und weiter in einen Gaskühler 5 mit der Scheideflasche 6,

in welcher vornehmlich Reaktionswasser und die höchst siedenden Anteile der gebildeten Stoffe abgeschieden werden.

Die im Kühler 5 nicht kondensierten Benzindämpfe und sonstige leichter flüchtigen Stoffe werden in der nachgeschalteten Ad- oder Absorptionsanlage 7 vom Reaktionsgas getrennt, worauf ein Teil des Reaktionsgases über die Leitung 8 und den Wärmeaustauscher 4 und gegebenenfalls einen Gaserhitzer 11, der durch die Dampfzuführungsleitung 12 beheizt wird, dem Kontaktofen 3 durch die Leitung 13 im Kreislauf wieder zugeführt wird. Das nicht umgesetzte Gas wird durch die Leitung 18 ständig aus dem Kreislauf herausgenommen.

Mit Hilfe der Umgehungsleitung 8^a und den in der Leitung 8 und 8^a gezeichneten Absperrventilen kann auch die Anlage 7 zur Abscheidung der gebildeten leichtersiedenden Stoffe ganz ausgeschaltet und die Reaktionsgase, die den Kühler 5 durch die Leitung 8 verlassen, mit den nicht kondensierten Stoffen wieder in den Kreislauf nach dem Kontakt- ofen 3 zurückgeführt werden. Ebenfalls ist dabei durch die Umgehungsleitung 9 eine Ausschaltung des Wärmeaustauschers 4 möglich.

Um die Temperatur im Kontaktofen 3 konstant zu halten, werden durch Reglerimpuls- leitungen 14 Drosselorgane 22, 23 und 24 sowohl in den Leitungen 8 und 9 als auch in der Dampfzuführungsleitung 12 des Gaserhitzers 11 automatisch geöffnet und geschlossen. Damit wird erreicht, daß die Kreislaufgase so geleitet werden, daß die Temperatur der Gase bei einem gegebenen Kreislaufverhältnis der rückgeführten Gase zum Ausgangsgas und damit auch die Temperatur des Kontaktofens konstant bleibt.

Die aus der Ab- oder Adsorptionsanlage 7 durch die Leitung 15 abgeführten flüssigen oder dampfförmigen Stoffe werden entweder beispielsweise in einer Destillationsanlage 16 in Einzelfraktionen zerlegt (an Stelle der Destillation kann auch eine fraktionierte Entspannung in Frage kommen) und die anfallenden niedrigsiedenden Fraktionen durch die Leitung 17 und die Pumpe 20 oder auch über die Leitung 21 in den Kreislauf der Reaktionsgase zurückgeführt, oder es werden die flüssigen Stoffe insgesamt durch die Leitung 15^a in einer Vorlage gesammelt und mit der Pumpe 19 über die Leitung 21 flüssig nach dem Kontaktofen 3 gepumpt.

Das durch die Leitung 18 aus der Adsorptionsanlage 7 oder unmittelbar aus der Leitung 8 bei Ausschaltung der Anlage 7 aus der Leitung 25 abgeführte Endgas, welches aus dem Kreislauf ständig herausgenommen werden muß, wird gegebenenfalls in einer besonderen (nicht gezeichneten) Anlage von

seinem Gehalt an Kohlenwasserstoffen befreit, wobei diese Stoffe und gegebenenfalls auch Kohlenoxyd und Wasserstoff nach Abtrennung der inerten Gasbestandteile oder auch
 5 andere olefinische Kohlenwasserstoffe dem Ausgangsgas bzw. dem Kreislauf wieder zugeführt werden können. Vorteilhaft, insbesondere für die Drucksynthese, ist es schließlich, die fein gereinigten Synthesegase
 10 Kompressor 1 durch die Leitung 2^a in eine Adsorptionsanlage 7, z. B. Aktivkohleanlage, gegebenenfalls zusammen mit dem gekühlten Kreislaufgas aus dem Scheider 6 in den Kontaktofen 3 zu leiten.

15 PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umwandlung von niedermolekularen olefinischen Kohlenwasserstoffen in höhermolekulare Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß
 20 olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische, besonders solche, die durch Kohlenoxyd-

hydrierung gewonnen wurden, mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen, gegebenenfalls unter Druck und bzw. oder
 25 unter Kreislaufführung der Reaktionsgase mit bekanntermaßen paraffinbildenden Katalysatoren unterhalb 300° in Kontaktofen, in denen die Kontakte indirekt von Kühlmitteln umspült werden, behandelt
 30 werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aus den den Kontaktofen verlassenden Gasen die Kohlenwasserstoffe abgetrennt, in hoch- und niedrigsiedende Anteile zerlegt und die niedrigsiedenden Anteile in den Kontaktofen zurückgeführt werden.
 35

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man paraffinbildende Katalysatoren zusammen mit
 40 polymerisierend wirkenden Katalysatoren verwendet oder diese den paraffinbildenden Katalysatoren nachschaltet.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

