

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



AUSGEGEBEN AM
17. AUGUST 1953

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1586

Nr. 764 766

KLASSE 120 GRUPPE 103

I 63452 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, Dipl.-Ing. Franz Sabel 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 10. Januar 1939 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 21. Mai 1953

Bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül hat man bisher die Bedingungen, wie Temperatur, Druck und Durchsatzgeschwindigkeit, so eingestellt, daß in jedem Gefäß ein möglichst hoher Anteil des zugeführten Gases zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurde.

Es wurde nun gefunden, daß es bei der bei etwa Atmosphärendruck durchgeführten Umsetzung vorteilhaft ist, die Gase mit einer solchen Durchsatzgeschwindigkeit durch das

oder die Umsetzungsgefäße zu leiten, 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, und dabei die bei der Umsetzung entstehende Wärme durch Kühlen der Umsetzungsgefäße abzuführen. Es hat sich gezeigt, 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 Erkenntnisse arbeitet man bei einer Durchsatzgeschwindigkeit, oberhalb welcher die Ausbeute, bezogen auf die Einheit des Katalysatorraumes, 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. Es kommen Durchsatzgeschwindigkeiten zwischen stündlich etwa 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.

Man führt nach der Erfindung die Umsetzung in einer oder in zwei Stufen durch. Im letzten Fall trennt man hinter dem ersten Umsetzungsgefäß die gebildeten flüssigen Kohlenwasserstoffe durch Kühlen der austretenden Produkte (z. B. auf 30°) ab. Die in dieser Weise von flüssigen Anteilen befreiten Gase werden entsprechend der stattgefundenen Volumenverringerung anschließend in einem kleineren Umsetzungsgefäß weiter umgesetzt. Jedes der Gefäße kann in eine beliebige Anzahl parallel geschalteter Einzelräume unterteilt sein.

Man kann beim Arbeiten in zwei Stufen 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 dem Umsetzungsgefäß oder den Umsetzungsgefäßen 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 Hauptgasstromes zu dem Gefäß oder an einer oder mehreren Stellen zwischen dem Eintritt und dem Austritt des Hauptgasstromes erhöht werden. In diesem Fall

braucht man beim Arbeiten in zwei Stufen das nachfolgende Umsetzungsgefäß nicht kleiner zu gestalten, sondern kann auch mit einem gleich großen Gefäß arbeiten. Beim Arbeiten in zwei Umsetzungsgefäßen braucht man die Gase durch das zweite Gefäß nicht mit der genannten hohen Durchsatzgeschwindigkeit zu leiten, sondern kann auch eine geringere Durchsatzgeschwindigkeit anwenden.

Die Kühlung erfolgt am besten durch mittelbaren Wärmeaustausch mit einem mit den Wänden der Umsetzungsräume in Berührung stehenden kälteren Mittel. Man kann aber auch eine zusätzliche Kühlung dadurch erreichen, daß man den sich umsetzenden Stoffen ein kaltes Gas, z. B. kalten Wasserstoff oder kaltes Kohlenoxyd oder ein kaltes inertes Gas, zuführt.

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. Ebensovienig 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 z. B. durch Fälln, Sintern oder Schmelzen hergestellt sein.

Zur Durchführung des Verfahrens kommen insbesondere Öfen 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 wurde. Dies mag auch der Grund sein, weshalb bisher stündliche 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. Das gleiche gilt gegenüber einem weiteren Vorschlag für eine unter erhöhtem Druck durchgeführte Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Man hat auch schon den Vorschlag gemacht, bei der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Durchsatzgeschwindigkeiten anzuwenden, die wesentlich über das erwähnte übliche Maß hinausgehen, wobei man aber die Durchsatzgeschwindigkeit übermäßig erhöht hat (auf stündlich etwa 1000 l Gas je Liter Katalysatorraum). Hierbei werden aber die auf den Katalysatorraum bezogenen Ausbeuten gegenüber den üblicherweise erhaltenen nicht wesentlich verändert, während mit Geschwindigkeiten zwischen stündlich etwa 200 und 600 l Gas je Liter Katalysatorraum diese Ausbeuten wesentlich erhöht werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom im Molekül bei etwa Atmosphärendruck in einer Stufe oder in zwei Stufen, wobei man die bei der Umsetzung entstehende überschüssige Wärme

durch Kühlen der Umsetzungsgefäße abführt, dadurch gekennzeichnet, daß man die umzusetzenden Gase mit einer solchen Durchsatzgeschwindigkeit von stündlich etwa 200 bis 600 cbm je Kubikmeter Katalysatorraum durch das oder die Umsetzungsgefäße (im letzten Fall unter Abtrennung gebildeter flüssiger Kohlenwasserstoffe auch hinter dem ersten Gefäß) leitet, daß eine weitere Vergrößerung der Durchsatzgeschwindigkeit zu keiner wesentlichen Änderung der absoluten Menge der je Zeiteinheit und Katalysatorraumeinheit 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, 823 302, 832 967; britische Patentschrift Nr. 495 575; Brennstoff-Chemie, Bd. 7 (1926), S. 100.