

320000855

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.13005.

Ludwigshafen a.Rh., den 23. September 1941

*Dr. Harold J. Harvie 15/10 J/R.*  
*" Bunde "*  
*" Wenzel " 12/10.43*

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass man die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen in mehreren Stufen durchführen kann. Hierbei hat man im allgemeinen in der Weise gearbeitet, dass in den ersten Stufen ein möglichst weitgehender Umsatz des Synthesegases erzielt wurde; der nicht umgesetzte Rest dieses Gases wurde dann in den folgenden Stufen aufgearbeitet.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass man aus den genannten Gasen durch Einhalten besonderer Bedingungen neben den mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen auch grössere Mengen flüssiger und gegebenenfalls auch fester sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, insbesondere Alkohole, herstellen kann. Hierzu arbeitet man vorteilhaft in Gegenwart von Eisenkatalysatoren und bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen von z.B. 170 bis 250° und erhöhten Drucken von zweckmässig 12 bis 50 at.

Es wurde nun gefunden, dass man die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Erzeugnissen wesentlich erhöhen kann, wenn man die Umsetzung unter den an sich für die Bildung dieser Erzeugnisse geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen, in der Weise durchführt, dass bei einem Durchgang durch eine Stufe der Umsatz des Synthesegases nur gering ist. Ein Mass für die Höhe des Umsatzes ist die

Kohlensäurebildung, die in Gegenwart von Eisenkatalysatoren und bei den genannten Temperatur- und Druckbedingungen bevorzugt gegenüber der Bildung von Wasser stattfindet; es sollen in jeder Stufe nicht mehr als 20%, zweckmässig nicht mehr als 15% Kohlensäure (bezogen auf die Gesamtmenge des von flüssigen und festen Anteilen und von Gasol befreiten Endgases), gebildet werden.

Unter "Durchgang des Synthesegases durch eine Stufe" ist hier die Behandlung in einem Katalysatorraum ohne Zwischenabscheidung erheblicher Mengen der gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse zu verstehen. Da wegen des nach der Erfindung eingehaltenen geringen Umsatzes ein Endgas mit noch erheblichem Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff erhalten wird, dessen weitere Verwertung zur Herstellung flüssiger und fester sauerstoffhaltiger Verbindungen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erwünscht ist, setzt man das Endgas nach Abscheidung wenigstens eines Teils, vorteilhaft der Gesamtmenge, der flüssigen und festen Erzeugnisse, gegebenenfalls auch der Kohlensäure und der mehrgliedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe, in einer oder mehreren anschliessenden Stufen weiter um oder führt es (nach entsprechender Aufarbeitung) in den gleichen Katalysatorraum zurück. Im letzten Fall zieht man zweckmässig fortlaufend oder nach zeitlichen Abständen einen Teil des Kreislaufgases ab, da dieses sonst zu stark an Gasen, wie Methan, angereichert würde, die bei der Entfernung der Kohlensäure und der mehrgliedrigen gasförmigen Kohlenwasserstoffe (z.B. mittels Aktivkohle oder durch Ölwäsche) nicht mit abgeschieden werden. Es empfiehlt sich sowohl bei der Behandlung in mehreren Stufen wie beim Kreislaufverfahren die Kohlensäure wie auch die mehrgliedrigen gasförmigen Koh-

lenwasserstoffe zu entfernen, weil in ihrer Gegenwart höhere Temperaturen eingehalten werden müssen, bei denen die erwünschte Bildung sauerstoffhaltiger Erzeugnisse zugunsten der mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe zurückgedrängt wird.

Der Umsatz des Synthesegases bzw. die Kohlensäurebildung wird durch Wahl einer geeigneten, beschränkten Verweilzeit des Gases oder -bei gegebener Durchsatzgeschwindigkeit des Gases- durch Wahl einer entsprechend geringen Katalysatorschichthöhe, besonders aber durch eine entsprechende Einstellung der Temperatur, in jeder Stufe niedrig gehalten. Die geeignete Verweilzeit bzw. Katalysatorschichthöhe hängt weitgehend von der Temperatur, dem Druck, der Wirksamkeit des Katalysators und auch von anderen Bedingungen, z.B. der Zusammensetzung des Ausgangsgases, ab; sie wird am besten durch einen Vorversuch bestimmt. Im allgemeinen kommen Verweilzeiten von 4 bis 400 Sekunden, bezogen auf alle Stufen, und bei der bevorzugten stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 70 bis 500 cbm Gas je cbm Katalysatorraum Katalysatorschichthöhen von 0,5 bis 5 m in Betracht.

Als Katalysatoren können z.B. Schmelzkatalysatoren, Sinterkatalysatoren, Skelettkatalysatoren oder Fällungskatalysatoren verwendet werden. Die Schmelzkatalysatoren werden bekanntlich durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom und anschliessendes Reduzieren des dabei gebildeten Eisenoxyduloxys hergestellt, die Sinterkatalysatoren durch Sintern von Eisenpulver oder pulverförmigen reduzierbaren Eisenverbindungen, die anschliessend reduziert werden, die Skelettkatalysatoren durch Legieren von Eisen mit einem anderen Metall, z.B. Aluminium, und Herauslösen des letzteren, z.B. bei Ver-

wendung von Aluminium mit Alkali, die Fällungskatalysatoren durch Fällen von Eisen aus der Lösung eines seiner Salze in Form einer schwerlöslichen Eisenverbindung und Reduzieren des gewaschenen und getrockneten Niederschlags. Die genannten Katalysatoren können aktivierende Zusätze, wie z.B. Silicium, Titan, Aluminiumoxyd oder Alkaliverbindungen, enthalten. Die Fällungskatalysatoren können ausserdem auf Träger, z.B. Kieselgur, Silikate, Aluminiumoxyd u.dgl., aufgebracht werden.

Die Umsetzung kann in Gefässen beliebiger Bauart stattfinden. Sehr vorteilhaft arbeitet man mit den bei der Synthese vielfach verwendeten Röhren-, Platten- oder Ringraumöfen, aus denen die Umsetzungswärme durch mittelbaren Wärmeaustausch mit einer verdampfenden Flüssigkeit, am besten Wasser, oder einer im Kühlraum umlaufenden Flüssigkeit abgeführt wird. Man kann jedoch auch einfacher gebaute Öfen verwenden, z.B. wenn man die Umsetzung in flüssiger Phase, z.B. in Gegenwart eines unter den gleichen Bedingungen gebildeten Öls durchführt. In diesem Fall sorgt man jedoch zweckmässig für einen schnellen Kreislauf des Öls unter Herausnahme der sauerstoffhaltigen Anteile, da diese bei längerem Verweilen im Katalysatorraum leicht zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden können. Eine sehr einfache Ofenkonstruktion (mit nicht oder nur wenig unterteilten Umsetzungsräumen) kann man auch anwenden, wenn man die gebildete Umsetzungswärme zu einem erheblichen Teil oder ganz durch schnelles Umwälzen der Gase aus dem Umsetzungs-ofen herausführt (wobei die umgewälzten Gase nur bis zu der am Eintritt in den Umsetzungs-ofen herrschenden Temperatur gekühlt zu werden brauchen) und einen Teil der austretenden Gase nach Abtrennen der gebildeten flüssigen

und festen Erzeugnisse oder erheblicher Mengen hiervon in einen zweiten Ofen führt, der in gleicher Weise betrieben werden kann.

Beispiel 1.

Ein im wesentlichen aus 1 Teil Kohlenoxyd und 0,8 Teilen Wasserstoff bestehendes Gasgemisch, das 3% Kohlensäure enthält, wird bei 25 at durch zwei Plattenöfen (7,5 mm Plattenabstand) geleitet, die mit einem aus Eisen mit Zusätzen von Aluminiumoxyd und Kaliumoxyd bestehenden Schmelzkatalysator gefüllt sind, wobei eine stündliche Durchsatzgeschwindigkeit von 150 cbm Gas je cbm Katalysatorraum eingehalten wird. Im ersten Ofen beträgt die Temperatur 180°, im zweiten 200°. Das aus dem ersten Ofen nach Abscheiden der flüssigen und festen Erzeugnisse erhaltene Gas enthält 12,5% Kohlensäure. Die Kontraktion beträgt 22%. Der Alkoholgehalt der einzelnen Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	54	47
200 - 230°	2	47
230 - 350°	33	50
über 350°	11	30

Nach der Behandlung in dem zweiten Ofen enthält das wieder von flüssigen und festen Erzeugnissen befreite Gas 12,5% neugebildete Kohlensäure, insgesamt also 25% Kohlensäure. Die Kontraktion beträgt 15%. Der Alkoholgehalt der einzelnen Fraktionen der hierbei

gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse ist in der folgenden Tabelle angegeben:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	55	30
200 - 230°	2	32
230 - 350°	32	35
über 350°	11	25

Führt man dagegen die Umsetzung in einer einzigen Stufe bei dem gleichen Druck und der gleichen Durchsatzgeschwindigkeit bei 200° soweit durch, dass das Endgas nach Abscheidung der flüssigen und festen Erzeugnisse 25% Kohlensäure enthält (wobei die Kontraktion 37% beträgt), so haben die einzelnen Fraktionen dieser flüssigen und festen Erzeugnisse den folgenden Alkoholgehalt:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	56	30
200 - 230°	2	32
230 - 350°	31	34
über 350°	11	30

Man erhält also bedeutend mehr Alkohole, wenn man nach der Erfindung die Umsetzung in zwei Stufen aufteilt, sodass in jeder Stufe nur eine geringe Menge Kohlensäure gebildet wird. Der durchschnittliche Alkoholgehalt der Fraktionen der ersten Stufe beträgt etwa 45%, derjenige der Fraktionen der zweiten Stufe etwa 32%, sodass sich als Mittel ein erheblich höherer Alkoholgehalt ergibt als beim Arbeiten

in einer einzigen Stufe.

Beispiel 2.

Man kann auch von einem Gas ausgehen, das von vornherein eine grössere Kohlensäuremenge enthält. Unterwirft man ein Gas mit 25% Kohlensäuregehalt in derselben Weise wie nach Absatz 1 des vorhergehenden Beispiels der Umsetzung bei 220°, so enthält es nach Abscheidung der dabei gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse 37,5% Kohlensäure. Die Kontraktion beträgt 8%. Die Zusammensetzung der flüssigen und festen Erzeugnisse ergibt sich aus der folgenden

Tabelle:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	59	22
200 - 230°	2	22
230 - 350°	27	25
über 350°	12	20

Setzt man dann das Restgas bei 230° wie nach Absatz 2 des vorhergehenden Beispiels (hinter der ersten Tabelle) um, so erhält man unter einer Kontraktion von 7% ein Endgas mit 50% Kohlensäuregehalt und hiervon abgeschiedene flüssige und feste Erzeugnisse mit folgendem Alkoholgehalt der einzelnen Fraktionen:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	64	15
200 - 230°	2	15
230 - 350°	21	17
über 350°	13	15

Arbeitet man aber in einer einzigen Stufe in sonst gleicher Weise bei  $230^{\circ}$  so, dass das Endgas 50% Kohlensäure enthält und die Kontraktion 15% beträgt, so erhält man flüssige und feste Erzeugnisse mit dem folgenden Alkoholgehalt in den einzelnen Fraktionen:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis $200^{\circ}$	65	10
200 - $230^{\circ}$	2	10
230 - $350^{\circ}$	21	11,5
über $350^{\circ}$	12	10

### Beispiel 3.

Man setzt ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, das durch Waschen mit Wasser unter Druck von 25% auf 3% Kohlensäuregehalt gebracht wurde, unter den gleichen Bedingungen wie nach Beispiel 1, Absatz 1, soweit um, dass der Kohlensäuregehalt des von flüssigen und festen Erzeugnissen befreiten Endgases sich auf 15,5% erhöht. Die Kontraktion beträgt 28%. Die gebildeten flüssigen und festen Erzeugnisse haben in den einzelnen Fraktionen folgenden Alkoholgehalt:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis $200^{\circ}$	56	29
200 - $230^{\circ}$	2	30
230 - $350^{\circ}$	31	33
über $350^{\circ}$	11	25

Trennt man aus dem Gas keine Kohlensäure ab, so erhält man bei einem etwa gleich hohen Umsatz unter einer Kontraktion von 8%

flüssige und feste Erzeugnisse mit dem folgenden Alkoholgehalt:

Fraktionen der flüssigen und festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktionen in %	Alkoholgehalt der Fraktionen in %
bis 200°	59	22
200 - 230°	2	22
230 - 350°	27	25
über 350°	12	20

#### Beispiel 4.

Unter den in Absatz 1 des Beispiel 1 angegebenen Bedingungen wird ein Wassergas mit 3% Kohlensäuregehalt soweit umgesetzt, dass es nach Abscheidung der flüssigen und festen Produkte durch Abkühlen 13 bis 14% Kohlensäure enthält. Man entfernt dann die Kohlensäure zusammen mit den gasförmigen mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen (Gasol) mittels Aktivkohle wieder bis auf 3% und setzt das Restgas in entsprechender Weise in drei weiteren Stufen um. Man erhält dabei in den einzelnen Stufen die in der folgenden Tabelle angegebenen Ergebnisse:

	Kohlen- säure im Endgas	Synthese- temperatur	Kontraktion	Fraktionen d. flüssigen u. festen Er- zeugnisse	Anteile dieser Fraktio- nen in %	Alkoholge- halt d. Frak- tionen in %
1. Stufe	14%	180°	23%	bis 200°	54	47
				200 - 230°	2	47
				230 - 350°	33	50
				über 350°	11	30
2. Stufe	14%	182°	15,3%	bis 200°	54	45
				200 - 230°	2	45
				230 - 350°	33	47
				über 350°	11	28

	Kohlen- säure im Endgas	Synthese- temperatur	Kontrak- tion	Fraktionen d. flüssigen u. festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktio- nen in %	Alkoholgehalt d. Fraktionen in %
3. Stufe	14%	185°	10,0%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	55 2 32 11	45 45 46 25
4. Stufe	14%	190°	6,7%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	55 2 32 11	45 45 46 25

Arbeitet man in der gleichen Weise, aber ohne Herausnahme der Kohlensäure zwischen den einzelnen Stufen, so erhält man in den späteren Stufen geringere Ausbeuten an Alkoholen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

	Kohlen- säure im Endgas	Synthese- temperatur	Kontrak- tion	Fraktionen d. flüssigen u. festen Erzeugnisse	Anteile dieser Fraktio- nen in %	Alkoholge- halt d. Frak- tionen in %
1. Stufe	12,5%	180°	22%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	54 2 33 11	47 47 50 30
2. Stufe	25%	200°	15%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	55 2 32 11	30 32 35 25
3. Stufe	37,5%	220°	8%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	59 2 27 12	22 22 25 20
4. Stufe	50%	230°	7%	bis 200° 200 - 230° 230 - 350° über 350°	64 2 21 13	15 15 17 15

Bei dieser Arbeitsweise muss in den späteren Stufen die Temperatur stärker erhöht werden als bei der Umsetzung ohne Kohlensäureentfernung, weil mit den durch die Kohlensäure erheblich verdünnten Synthesegasen bei den anfangs eingehaltenen Temperaturen kein genügender Umsatz erhalten wird. Auch bei Entfernung der Kohlensäure ist ein leichter Temperaturanstieg in den späteren Stufen erforderlich, weil die Gase durch vorher gebildetes Methan und Anreicherung inerte Gase etwas verdünnt werden.

Bei den Behandlungen nach den vorstehenden Beispielen werden mehrgliedrige gasförmige Kohlenwasserstoffe (Gasol) in einer Menge von etwa 7 bis 15% des Gewichts der gesamten Erzeugnisse (Gasol und flüssige und feste Erzeugnisse) erhalten.

#### Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur katalytischen Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu flüssigen und festen sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen unter Bedingungen, die die bevorzugte Bindung des nicht in diese Verbindungen eintretenden Sauerstoffs in Form von Kohlensäure bewirken, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem Durchgang durch eine Stufe nur soviel Gas umsetzt, dass dabei nicht mehr als 20% zweckmässig nicht mehr als 15% Kohlensäure, bezogen auf das von flüssigen und festen Erzeugnissen befreite Endgas, gebildet werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in mehreren Stufen durchführt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man vor einer weiteren Umsetzung des Gases die darin enthaltene Kohlensäure ganz oder weitgehend entfernt.