

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen : O.Z.13 281.

Ludwigshafen a. Rh., 27. Februar 1942 J/Zi.

*Arv. Ar. = Glend } Kopie 9/7  
" Bornde }  
" Wenzel " 12/11/40*

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff.

Es ist bekannt, dass die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls nehen flüssigen und festen Sauerstoffderivaten von Kohlenwasserstoffen, unter einer erheblichen Wärmeentwicklung verläuft und aus diesem Grunde besondere Massnahmen zur schnellen Abführung der gebildeten Wärme getroffen werden müssen, weil andernfalls die Temperatur rasch über das erwünschte Maß hinaus erhöht wird und dann die Ausgangsgase hauptsächlich oder ganz unter Bildung von Methan umgesetzt werden. Zur Ableitung der überschüssigen Umsetzungswärme sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden, von denen insbesondere das Arbeiten in engen, von einem Kühlmittel umspülten Umsetzungsräumen, die Behandlung in der flüssigen Phase und das Umwälzen des Gases mit einer so hohen Geschwindigkeit, dass die überschüssige Wärme vollständig durch die Gase selbst aus dem Umsetzungsraum herausgetragen wird, zu nennen sind. Die Umsetzung ist hiernach nur dann durchführbar, wenn sie nur soweit erfolgt, dass die Wärme unter den gegebenen Bedingungen, insbesondere der Wärmeleitfähigkeit der vom Kühlmittel umgebenen Wände des Umsetzungsgefässes, grösster Abstand der Katalysatoren von diesen Wänden usw., in demselben Maße abgeführt werden kann wie sie gebildet wird. Diese Bedingung ist aber insbeson-

dere von der eingehaltenen Temperatur abhängig, weil diese weitgehend den Umsetzungsgrad und damit das Maß der freiwerdenden Wärmemenge bestimmt. Man arbeitet daher, da zur Erzielung einer genügenden Ausbeute der Umsetzungsgrad auch nicht zu niedrig sein soll, innerhalb eines Temperaturbereiches, der nicht oberhalb, aber auch nicht weit unterhalb des Punktes liegt, bei dem die gebildete Umsetzungswärme gerade noch hinreichend schnell abgeführt werden kann.

Es ist weiterhin bekannt, dass man die genannte Umsetzung in der Weise ausführen kann, dass der in dem umgesetzten Kohlenoxyd enthaltene Sauerstoff (soweit nicht zum Teil auch flüssige und feste Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkohole, entstehen) vorwiegend in Form von Kohlendioxyd gebunden wird und demgegenüber die Bildung von Wasser zurücktritt. Dies ist insbesondere der Fall, wenn man mit Katalysatoren auf Eisengrundlage mit Gasen arbeitet, die mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff enthalten, wobei man zweckmässig erhöhte Drucke von z.B. 5, 10, 20 at und mehr einhält.

Es wurde nun gefunden, dass man unter Bedingungen, die zur bevorzugten Kohlendioxydbildung führen, grosse Ausbeuten an flüssigen und festen Sauerstoffderivaten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkoholen, neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn man durch Einhalten einer niedrigen Umsetzungstemperatur den Umsetzungsgrad so niedrig hält, dass höchstens 70 %, vorzugsweise nur 50 % oder noch weniger der Umsetzungswärme gebildet wird, die bei einer Umsetzung zu insbesondere mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen noch keine unzulässig hohe Methanbildung bewirkt. Die Umsetzungstemperatur wird hiernach so eingestellt, dass zweckmässig

nicht mehr als 15 % Methan, vorteilhaft weniger als 10 % Methan (bezogen auf die Menge des zu Kohlenwasserstoffen und flüssigen und festen sauerstoffhaltigen Verbindungen umgesetzten Gases) gebildet werden. Unter Umsetzungswärme ist hier nicht die auf die Einheit des umgesetzten Gases bezogene Wärme, sondern die je Zeiteinheit und Einheit des Katalysatorraumes gebildete Umsetzungswärme zu verstehen, weil diese Grösse für etwa eintretende übermässige Temperaturerhöhungen an einzelnen Stellen des Katalysatorraumes oder auch über den ganzen Katalysatorraum bestimmend ist.

Im allgemeinen wird die Temperatur für die genannte Umsetzung zu grösseren Mengen flüssiger und fester Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen etwa 10 bis 20° niedriger gehalten als sie für die Umsetzung zu vorwiegend aus mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen bestehenden Erzeugnissen in Betracht kommt.

Je kleiner der Umsetzungsgrad durch Wahl einer verhältnismässig niedrigen Temperatur gehalten wird, umso grösser ist der Anteil der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen in den Erzeugnissen. Diese können in Mengen bis zu 50, 60 % und mehr in den einzelnen Fraktionen der Erzeugnisse vorhanden sein. So kann z.B. bei Verwendung eines Röhrenofens mit 14 mm Durchmesser des Einzelrohres eine überschüssige Wärmemenge von stündlich 175 000 Kalorien je cbm Katalysatorraum entwickelt und abgeführt werden, ohne dass eine unzulässig hohe Methanbildung, z.B. von mehr als 20 %, eintritt. Leitet man dagegen die Umsetzung so, dass stündlich z.B. nur 100 000 Kalorien je cbm abgeführt werden müssen, so erhält man grosse Anteile an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Auch das Verhältnis der höhermolekularen zu den niedrigermolekularen sauer-

13 281

stoffhaltigen Verbindungen wird wesentlich grösser als beim Arbeiten unter Einhaltung höherer Umsetzungsgrade. So kann man bei dem beschriebenen Verfahren in erheblicher Menge hochmolekulare Alkohole mit 25, 30 und mehr Kohlenstoffatomen im Molekül erhalten.

Zweckmässig arbeitet man bei erhöhten Drucken, z.B. zwischen 12 und 50 at, am besten zwischen 15 und 35 at, und in Gegenwart von Eisen enthaltenden Katalysatoren. Diese können in an sich bekannter Weise hergestellt sein, z.B. durch Schmelzen von Eisen im Sauerstoffstrom und Reduzieren der aus Eisenoxyduloxyd bestehenden, erstarrten Schmelze (sog. Schmelzkatalysatoren) oder durch Sintern von Eisenpulver oder reduzierbaren Eisenverbindungen, die anschliessend reduziert werden (sog. Sinterkatalysatoren) oder durch Legieren von Eisen mit einem anderen Metall, z.B. Aluminium, und Herauslösen des letzteren, z.B. - im Falle von Aluminium - mit Alkalihydroxyd, wobei das Eisen ebenfalls in grossoberflächiger und zusammenhängender Form erhalten wird (sog. Skelettkatalysatoren) oder durch Fällen von Eisen in Form einer schwerlöslichen und reduzierbaren Verbindung aus der Lösung eines seiner Salze (sog. Fällungskatalysatoren). Alle diese Katalysatoren können Zusätze von aktivierenden Stoffen, wie z.B. Aluminiumoxyd, Verbindungen des Siliciums, Titans oder der Alkalimetalle, wie Alkaliborate, enthalten. Die Fällungskatalysatoren können auch auf Träger, wie Kieselgur, Kieselgel, Bleicherde und dergl. aufgebracht sein.

Das Ausgangsgas enthält zweckmässig mindestens ebensoviel Kohlenoxyd wie Wasserstoff. Das Verhältnis der Mengen dieser beiden Gase liegt vorteilhaft zwischen 1 : 1 und 1 : 0.5.

Die Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen 170 und 250°, vorzugsweise zwischen 185 und 210°. Sie sollen jedoch in jedem Fall

erheblich niedriger sein als diejenigen, die unter den angewandten Bedingungen im wesentlichen oder ganz zur Bildung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe führen. Ist dies bei einer bestimmten Anordnung des Katalysatorraumes, z.B. in Röhrenöfen mit 14 mm Durchmesser des Einzelrohres auch bei einer Temperatur von z.B. 240° oder auch 230° der Fall, und ist hierbei der Umsetzungsgrad ein solcher, dass schon eine geringe Temperaturerhöhung zu einer unerwünscht hohen Methanbildung führt, so wird man zur Herstellung von Erzeugnissen mit grösserem Gehalt an sauerstoffhaltigen Verbindungen bei wesentlich tieferen Temperaturen von z.B. 200° oder 190° oder 180° arbeiten.

Führt man die Umsetzung in engen Katalysatorräumen aus, die durch mittelbaren Wärmeaustausch mit einer strömenden oder verdampfenden Flüssigkeit gekühlt werden, so liegt der Umsetzungsgrad im allgemeinen innerhalb der gewünschten Grenzen, wenn zwischen der heissesten Stelle im Innern des Katalysatorraumes und der kältesten Stelle unmittelbar in der Nähe der kühlenden Wand der Temperaturunterschied höchstens 6° beträgt. Dieser Temperaturunterschied ( $\Delta t^t$ ) bestimmt sich für Plattenöfen nach der Formel

$$\Delta t = \frac{s^2 \cdot q}{8 \lambda}$$

worin  $q$  die stündlich gebildete Wärme in Kalorien je cbm Katalysatorraum,  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit für den mit Katalysator und Gas gefüllten Raum in Kalorien je Meter, Stunde und °C und die Grösse  $s$  den Plattenabstand in Metern bedeutet. Arbeitet man in Röhrenöfen, so entsprechen 14 mm Rohrdurchmesser einem Plattenabstand von 10 mm.

Ausser mit einer Kühlflüssigkeit oder an deren Stelle kann man die überschüssige Wärme auch in anderer, an sich bekannter Weise abführen, z.B. durch schnelles Umwälzen des Gases und dessen Abkühlen.

vor der Zurückführung bis auf die am Eintritt in den Katalysatorraum herrschende Temperatur oder durch Berieseln des Katalysatorraumes mit einer teilweise oder ganz verdampfenden Flüssigkeit.

Beispiel 1.

Durch einen Röhrenofen, dessen Rohre einen lichten Durchmesser von 14 mm haben, mit einem Eisenschmelzkatalysator gefüllt sind und zur Abführung der Umsetzungswärme von aussen mit unter Druck stehendem, siedendem Wasser gekühlt werden, wird in bekannter Weise bei  $250^{\circ}$  und 19 at Wassergas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 0,8 enthält, mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 300 Litern je Liter Katalysator geleitet. (Die Temperatur ist im Druckwasserraum des Ofens gemessen). Hierbei werden in einem Durchgang 83 % des Wasserstoffs umgesetzt. Aus jedem cbm umgesetzten Gases bilden sich 145 g eines Erzeugnisses, das gebundenen Sauerstoff entsprechend einem Alkoholgehalt (bezogen auf das mittlere Molekulargewicht) von 5 % in dem bis  $200^{\circ}$  siedenden Anteil und entsprechend einem solchen von 4 % in dem von 230 bis  $350^{\circ}$  siedenden Anteil, enthält. Der Temperaturunterschied zwischen der heissesten Stelle im Innern des Katalysatorraumes und der kältesten Stelle unmittelbar in der Nähe der kühlenden Wand beträgt dabei  $8,5^{\circ}$ .

Führt man dagegen die Umsetzung nach der Erfindung bei  $205^{\circ}$  mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit des Gases von 300 Liter je Liter Katalysator aus, aber unter sonst gleichen Bedingungen des Druckes und der Zusammensetzung des Gases durch, wobei in einem Durchgang 50 % des Wasserstoffs umgesetzt werden und der oben gekennzeichnete Temperaturunterschied  $5^{\circ}$  beträgt, so erhält man aus jedem cbm umgesetzten Gases 160 g eines Erzeugnisses,

das einen Alkoholgehalt von 35 % in dem bis 200° siedenden Anteil und von 44 % in dem von 230 bis 350° siedenden Anteil hat. Die Alkohole liegen in diesem Falle praktisch ganz in freier Form (nicht als Ester oder andere Verbindungen) vor.

#### Beispiel 2.

Durch einen mit einem Eisenfällungskatalysator gefüllten Plattenofen mit einem Plattenabstand von 7.5 mm wird bei 25 at ein kohlenoxydreiches Wassergas ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 0,72$ ) mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 500 Liter je Liter Katalysator geleitet.

Arbeitet man nach der Erfindung bei 188°, so erhält man bei einem Umsatz von 30 % des Wasserstoffs und einem Temperaturunterschied nach der oben angegebenen Kennzeichnung von 2.8° in einem Durchgang je cbm umgesetztes Gas 173 g eines Erzeugnisses, das in seinem bis 200° siedenden Anteil (der 50 Vol.-% ausmacht) 35 % Alkohole, in seinem zwischen 200 und 230° siedenden Anteil 37 % Alkohole und in seinem von 230 bis 350° siedenden Anteil 52 % Alkohole enthält, die in praktisch reiner, d.h. ungebundener Form vorliegen.

Führt man die Umsetzung dagegen in bekannter Weise bei 265° aus, wobei der Umsatz in einem Durchgang 70 % des Wasserstoffs und der Temperaturunterschied nach der oben angegebenen Kennzeichnung 6.7° beträgt, so erhält man je cbm umgesetztes Gas 153 g eines Erzeugnisses, das in seinem bis 200° siedenden Anteil (der 73 Vol.-% ausmacht) 6 % Alkohole, in seinem von 200 bis 230° siedenden Anteil 4.8 % Alkohole und in seinem von 230 bis 350° siedenden Anteil 4 % Alkohole enthält.

#### Beispiel 3.

Durch einen mit einem Eisenschmelzkatalysator gefüllten

13 281

- 8 -

Röhrenofen mit 20 mm lichtem Röhrendurchmesser wird Wassergas ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ) bei  $193^\circ$  und 12 at mit einer stündlichen Durchsatzgeschwindigkeit von 600 Liter je Liter Katalysator geleitet. Man erhält hierbei bei einem Umsatz von 12,5 % des Wasserstoffs in einem Durchgang und bei einem Temperaturunterschied nach der oben angegebenen Kennzeichnung von  $5.3^\circ$  je cbm umgesetztes Gas 165 g eines Erzeugnisses von den folgenden Eigenschaften (der nichtalkoholische Rest des Erzeugnisses besteht aus Olefinen und Paraffinen) :

| <u>Siedebereich</u> | <u>Anteil</u> | <u>Alkoholgehalt</u> |
|---------------------|---------------|----------------------|
| bis $200^\circ$     | 50 %          | mehr als 33 %        |
| 200 bis $230^\circ$ | 2 %           | 39 %                 |
| 230 bis $350^\circ$ | 28 %          | 45 %                 |
| über $350^\circ$    | 20 %          | etwa 20 % x)         |

x) sehr schwer bestimmbar.

Arbeitet man dagegen in an sich bekannter Weise bei  $245^\circ$  unter sonst gleichen Bedingungen, so erhält man bei einem Umsatz von 42 % des Wasserstoffs in einem Durchgang und bei einem Temperaturunterschied nach der oben angegebenen Kennzeichnung von  $17^\circ$  in einer Ausbeute von 154 g je cbm umgesetztes Gas ein alkoholarmes Erzeugnis mit viel leichtsiedenden Anteilen in der Benzinfraktion mit dem folgenden Eigenschaften :

| <u>Siedebereich</u> | <u>Anteil</u> | <u>Alkoholgehalt</u> |
|---------------------|---------------|----------------------|
| bis $200^\circ$     | 73 %          | 8 %                  |
| 200 bis $230^\circ$ | 2 %           | 5 %                  |
| 230 bis $350^\circ$ | 20 %          | 4 %                  |
| über $350^\circ$    | 5 %           | weniger als 4 %.     |



Patentanspruch.

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu flüssigen und festen Sauerstoffderivaten von Kohlenwasserstoffen neben mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen bei erhöhten Drucken unter solchen Bedingungen, dass der nicht in Form dieser Sauerstoffderivate gebundene Sauerstoff des umgesetzten Kohlenoxyds vorwiegend in Form von Kohlendioxyd gebunden wird, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Einhalten einer niedrigen Umsetzungstemperatur den Umsetzungsgrad so niedrig hält, dass höchstens 70 % vorzugsweise nur 50 % oder weniger der Umsetzungswärme gebildet werden, die bei einer Umsetzung zu insbesondere mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen noch keine unzulässig hohe Methanbildung bewirkt.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT