

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943

(R.G.B.L. II S. 150)

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM

5. FEBRUAR 1945



REICHSPATENTAMT

PATENTSCHRIFT

№ 750581

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE I 03

1665

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt

(VO. vom 15. 1. 44 — R.G.B.L. II S. 5)

Verfahren zur Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen,  
gegebenenfalls zusammen mit deren sauerstoffhaltigen Abkömmlingen

Patentiert im Deutschen Reich vom 22. Januar 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 25. Mai 1944

Gegenstand des Patents 721359 ist ein Verfahren, nach dem bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen und gegebenenfalls ihren sauerstoffhaltigen Derivaten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff als Katalysator Apparate-  
5 teile verwendet werden, die aus Metall, insbesondere Eisen, bestehen und an einer Oberfläche geätzt sind, wobei diese Oberfläche von dem Umsetzungsgas und die andere Seite  
10 zur Zu- oder Ableitung der Umsetzungswärme von einem gasförmigen oder flüssigen Heiz- oder Kühlmittel umspült wird. Auf diese Weise lassen sich große Umsätze unter Gewinnung sehr guter Ausbeuten erzielen, ohne  
15 daß ein weiterer Katalysator in den Umsetzungsraum eingeführt zu werden braucht.

Der genannte, aus der geätzten Oberfläche bestehende Katalysator verliert jedoch ebenso wie viele andere Katalysatoren nach längerer  
20 oder kürzerer Zeit an Wirksamkeit, um schließlich ganz zu erlahmen, so daß eine Unterbrechung der Umsetzung und eine Wiederbelebung des Katalysators notwendig wird.

25 Es wurde nun gefunden, daß man bei der genannten Umsetzung die ermüdeten, aus geätzten Apparateteilen bestehenden Katalysa-

toren sehr leicht dadurch wiederbeleben kann, daß man an ihnen geringe Mengen (täglich bis zu etwa 10 ccm je 1000 qcm geätzter  
30 Metallflächen) flüchtiger Metallcarbonyle zusetzt. Von diesen hat sich das Eisencarbonyl als besonders vorteilhaft gezeigt, aber auch die Carbonyle des Nickels und des Kobalts  
35 führen zu guten Ergebnissen. Die Zersetzung der flüchtigen Carbonyle kann z. B. derart erfolgen, daß man im Umsetzungsgas eine kleine Menge der Verbindung verdampft und diese während der Umsetzung bei der gewöhnlichen Umsetzungstemperatur zersetzt.  
40 Man kann natürlich auch die flüchtigen Carbonyle für sich in der Atmosphäre von indifferenten oder reduzierenden Gasen, insbesondere von Wasserstoff, verdampfen und bei einer geeigneten Temperatur zersetzen.  
45 Es hat sich besonders vorteilhaft gezeigt, dem Umsetzungsgas fortlaufend sehr kleine Mengen an den genannten flüchtigen Carbonylen zuzugeben, wodurch der aus der geätzten Oberfläche bestehende Katalysator  
50 ständig aufgefrischt wird. Die Menge des zuzusetzenden Carbonyls ist stark abhängig von der Umsetzungstemperatur, da die Carbonyle, wie das Eisencarbonyl, den Um-

setzungsraum teilweise unzersetzt verlassen. Wenn man die flüchtige Metallverbindung nicht fortlaufend, sondern nach gewissen Zeitabständen, z. B. nach einigen Stunden oder 5 Tagen zugibt, kann man sie in entsprechenden, der Länge der Zeitabstände angepaßten Mengen verwenden. Zur Verdampfung der flüchtigen Carbonyle kann man einfach über diese z. B. bei etwa 0 bis 20°, erforderlichenfalls auch bei höherer Temperatur, einen Gasstrom leiten. Das Carbonyl kann für sich allein oder auch gelöst in einem Lösungsmittel, z. B. in Alkoholen, Kohlenwasserstoffen, organischen Säuren, Estern o. dgl., verdampft 10 werden.

Das Verfahren wird bei erhöhten Drücken über 20 at durchgeführt. Die anzuwendenden Temperaturen sind die bei der Umsetzung üblichen, nämlich zwischen 150 und 500°, vor- 20 teilhaft zwischen 250 und 400°. Die Wasserstoff- und Kohlenoxydkonzentrationen des Ausgangsgases sind ebenfalls die üblichen.

Man hat zwar auch schon vorgeschlagen, bei der Umsetzung von Kohlenoxyd mit 25 Wasserstoff zu mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen Metallcarbonyle zu verwenden. Diese wurden hierbei aber in sehr großen Mengen zugeführt. Sie dienen teils zur gleichzeitigen Herstellung von Metall, das durch ihre Zersetzung gebildet wurde, gegebenenfalls zwecks 30 Auffüllung der Umsatzeräume mit katalytisch wirkendem Metall, teils auch als Ausgangsstoff für das mit dem Wasserstoff umzusetzende Kohlenoxyd. Dabei wurden außerdem keine geätzten Metalloberflächen ange- 35 wandt.

#### Beispiel

In einem Autoklaven von 1,7 l Inhalt befindet sich eine 6 m lange Schlange von 40 Windungen aus Eisenrohr von 5 mm innerem und 8 mm äußerem Durchmesser, also mit einer Oberfläche von 1500 qcm. Durch das Innere des Eisenrohres wird überhitzter 45 Dampf von etwa 330° geleitet. Das Eisenrohr war außen geätzt worden durch 24stündiges Eintauchen in eine Lösung von 200 g Magnesiumnitrat, 50 g Kaliumnitrat, 5 g Uranyl nitrat in 100 ccm Wasser und 1000 ccm 50 Eisessig und nachfolgendes Trocknen.

Durch den Autoklaven wird während 10 Stunden bei 400° Wasserstoff unter 100 at Druck geleitet. Dann wird bei dem gleichen Druck und einer Temperatur zwischen 330 55 und 400° 8 Wochen lang ein Gemisch von 40% Kohlenoxyd und 60% Wasserstoff in solcher Menge durchgeleitet, daß stündlich nach Kondensation der kondensierbaren Bestandteile 1 cbm Endgas erhalten wird. Dabei 60 werden täglich etwa 1,6 bis 2,4 kg mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester,

Säuren u. dgl. gewonnen. Die auf 1 Ncbm durchgeleitetes Reingas bezogene Ausbeute beträgt durchschnittlich 52 g, die auf 1 Ncbm umgesetztes Gas bezogene Ausbeute durchschnittlich 73 g mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe und flüssige und feste Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen. In den letzten 7 Tagen nimmt die Ausbeute fast bis 65 Null ab. 70

Nach einmaliger Zugabe von 25 ccm Eisencarbonyl in einen kleinen, vor den Umsetzungsautoklaven geschalteten Autoklaven, durch den das umzusetzende Gas strömt, kann die Ausbeute bei sonst gleichen Bedingungen für die Dauer von 14 Tagen wieder auf täglich 1,8 kg mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe und ihre Sauerstoffderivate erhöht werden. Dies entspricht im Mittel einer Ausbeute von 61,5 g je Ncbm einmal durchgeleitetes Reingas oder von 120 g je Ncbm umgesetztes 80 Gas.

Nach weiterem Verdampfen von 70 ccm Eisencarbonyl innerhalb eines Zeitraumes von 6 Tagen hält sich die tägliche Ausbeute auf der gleichen Höhe. Hierauf werden alle 8 bis 14 Tage einmal 10 ccm Eisencarbonyl verdampft, wodurch die Ausbeute auf der gleichen Höhe gehalten wird. Bei Verdampfen von täglich 100 ccm einer Lösung von 50 ccm 90 Eisencarbonyl in 1000 ccm des bei der Umsetzung erhaltenen Öls kann die Ausbeute auf täglich 2,3 bis 2,7 kg mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffderivate erhöht werden. 95

Im Durchschnitt ist dies gleichbedeutend mit 68 g mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen und ihren Sauerstoffderivaten je Ncbm Reingas oder mit 114 g dieser Erzeugnisse je Ncbm umgesetztes Gas. 100

Bis dahin ist der wiederholt regenerierte Katalysator 140 Tage in Betrieb. Eine alle 8 Wochen etwa auftretende Kohleabscheidung im Ofen kann leicht durch Herauskratzen beseitigt werden, ohne daß das Katalysatorrohr 105 unbrauchbar wird. Die Temperatur im Ofen schwankt zwischen 338 und 354°, der Druck zwischen 100 bis 120 at. Neben den Kohlenwasserstoffen wird in etwa der gleichen Raummenge ein wäbriges Erzeugnis erhalten, das etwa 5 bis 10% Alkohole enthält. Ferner sind auch Alkohole, Ester und Säuren in den Kohlenwasserstoffen gelöst. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe ist je nach der Höhe der Umsetzungstemperatur ver- 115 schieden. Es werden 50 bis 70% bis zu etwa 60 oder 70° siedende mehrgliedrige Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen etwa 65% ungesättigt sind. Der Rest, ein bei gewöhnlicher Temperatur kondensierbares Öl, siedet 120 zu 70 bis 75% unterhalb 325°. Das Öl enthält 5 bis 10% bei gewöhnlicher Temperatur

5 feste Kohlenwasserstoffe, ferner auch sauerstoffhaltige Derivate; sein Gesamtsauerstoffgehalt beträgt 1 bis 3%. Die in dem Öl enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe sind ebenso wie die niedrigersiedenden mehrglied-  
10 rigen Kohlenwasserstoffe zum größten Teil olefinischer Natur.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Umsetzung von Kohlen-  
10 oxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls zusammen mit deren sauerstoffhaltigen Abkömmlingen in Gegen-  
15 wart von Metallcarbonyldämpfen und unter Drücken von 20 at oder mehr, in Abwesenheit sonstiger Katalysatoren oder Füllkörper, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung von Umsetzungsräumen, die geätzte Metallflächen enthalten, geringe,

täglich bis zu etwa 10 ccm je 1000 qcm  
20 geätzte Metallflächen betragende Mengen flüchtiger Carbonyl zugeführt werden.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
25 Zuführung des Carbonyldampfes nur zeitweise und gegebenenfalls ohne Reaktionsgas erfolgt.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegen-  
30 standes vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

deutsche Patentschriften .... Nr. 295 202,  
321 938, 487 379, 505 319;  
35 französische Patentschriften . 635 980,  
680 585;  
USA.-Patentschrift ..... 1 698 602.