

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. August 1928

Nr. 127251

(Gesuch eingereicht: 12. Mai 1926, 18 ¼ Uhr.)

Klasse 36^o

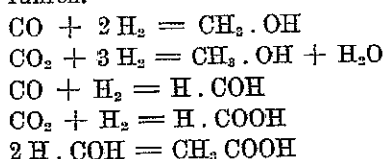
HAUPTPATENT

334

Dr. Luigi CASALE, Rom (Italien).

Verfahren zur Herstellung von flüssigen Gemischen aliphatischer gesättigter sauerstoffhaltiger Verbindungen durch katalytische Umsetzung von Wasserstoff mit Oxyden von Kohlenstoff unter Anwendung von Druck.

Wasserstoff kann mit Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, je nach den Versuchsbedingungen, wie bekannt, auf verschiedene Weise reagieren. Vom technischen Standpunkte haben diejenigen Umsetzungen ein besonderes Interesse, welche komprimierte Mischungen der genannten Gase unter Verwendung eines Katalysators geben können, deren einfachere der Art diejenigen sind, welche zur Bildung von Methyl- und Äthylalkohol führen.



Neben diesen können komplexere Reaktionen vor sich gehen, welche zur Bildung von höhern Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren führen. Es können sich auch Amine bilden, wenn die reagierende Mischung eine gewisse Menge Stickstoff enthält.

Von technischer Wichtigkeit sind nicht bloß diejenigen Reaktionen, welche eine ein-

heitliche, für praktische Verwendungszwecke genügend reine Verbindung, oder eine leicht zu trennende Mischung von verschiedenen Verbindungen liefern, sondern auch diejenigen, welche schwer zu trennende Mischungen von organischen Verbindungen (hauptsächlich höhere Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren) geben, die bei zweckentsprechender Änderung der Arbeitsbedingungen, das heißt Druck, Temperatur, Zusammensetzung des Katalysators und der zur Reaktion zu bringenden Mischung, leicht erhalten werden können, und welche ohne weiteres, oder nach einfacheren und billigen Behandlungen für verschiedene Zwecke, wie zum Beispiel als Denaturierungsmittel für Äthylalkohol, als Lösungsmittel, als Brennstoffe, sowohl für Wärme, als für Beleuchtungszwecke, verwendbar sind.

Alle oben erwähnten Reaktionen sind von einer Volumenverminderung begleitet und lassen sich infolgedessen vorteilhafter unter hohem Drucke ausführen. Was die Temperatur anbelangt, so kann diese je nach dem

Zwecke zwischen weiten Grenzen liegen, so zum Beispiel wird es nötig sein, in manchen Fällen bei etwa 250 ° C zu arbeiten, während es in andern notwendig sein könnte, über 450 ° hinauszugehen.

Gemäß vorliegendem Verfahren zur Herstellung von flüssigen Gemischen aliphatischer, gesättigter, sauerstoffhaltiger Verbindungen durch katalytische Umsetzung von Wasserstoff mit Oxyden von Kohlenstoff unter Anwendung von Druck wird die Mischung der umzusetzenden Gase auf Kosten der aus dem Katalyseraum austretenden Gase vorgewärmt, sodann auf die Reaktionstemperatur gebracht, worauf sie über die katalytisch wirkende Masse hinweg streicht und darauf ihre Wärme, mindestens teilweise, an frisch eintretendes Gasgemisch abgibt, wobei alle diese Vorgänge sich in einem einzigen Apparate vollziehen.

Das weitere Erhitzen des vorgewärmten Gasgemisches bis zur Reaktionstemperatur kann beispielsweise mittelst einer elektrischen Heizvorrichtung erfolgen, welche in den zur Reaktion dienenden Apparat eingebaut ist, oder, nachdem die Reaktion einmal im Gange ist, durch die von den Wandungen des Katalyseraumes ausgestrahlte Wärme oder auch durch diese beiden Heizmittel zusammen.

Der Wasserstoff kann entweder in reinem Zustand oder gemischt mit andern Gasen verwendet werden.

Zur Ausübung des vorliegenden Verfahrens kann man einen Katalyseapparat verwenden, welcher aus mindestens vier konzentrischen Röhren besteht, die so angeordnet sind, daß das innere Rohr eine Heizvorrichtung, der Raum zwischen diesem Rohre und dem nächsten die katalytische Masse enthält, während von den weiteren Zwischenräumen der eine einen Wärmerekuperator bildet, und der andere für etwaige Zuführung eines kalten Gasstromes längs der innern Wand des äußersten Druckrohres dienen soll. Der Apparat kann außerdem so gebaut sein, daß zum Auswechseln der katalytischen Masse

bloß das Öffnen von in den Verschlußdeckeln befindlichen Zapfen erforderlich ist.

Eine Ausführungsform des Apparates ist beispielsweise in der anliegenden Zeichnung dargestellt. 1 bezeichnet das äußerste Druckrohr, welches natürlich starke Wände besitzt, 2, 3, 4 sind zylindrische, konzentrische Wände, die den vom Druckrohr eingeschlossenen Raum in vier Abteilungen teilen, welche mit 6, 7, 8 und 9 bezeichnet sind. In der Abteilung 6 befindet sich eine elektrische Heizvorrichtung, in 7 die katalytische Masse, in die Abteilungen 8 und 9 strömen nur die Gase, welche in folgender Weise den Apparat durchlaufen: Sie treten in den Apparat durch das Rohr 11 ein und dann durch den Gang 12 in Raum 9, den sie von unten nach oben durchströmen, wobei sie sich auf Kosten der Wärme erhitzen, welche von den Gasen, die den Raum 8 durchlaufen, an die Wand 4 abgetreten wird. Wenn die Gase oben angelangt sind, so treten sie durch den Gang 13 in den Raum 6 ein, den sie von oben nach unten durchströmen, dabei erwärmen sie sich vollends auf Kosten der elektrischen Heizvorrichtung oder der Wärme, welche durch die Wand 2 vom katalytischen Raum 7, oder von beiden Wärmequellen gleichzeitig abgegeben wird. Beim Ingangsetzen des Apparates wird natürlich bloß die elektrische Erhitzung dienen. Haben die Gase auf diese Weise die Reaktionstemperatur erreicht, so treten sie in den Raum 7 und streichen alsdann von unten nach oben über die katalytische Masse. Endlich strömen die Gase von oben nach unten durch den Raum 8, wobei sie, wie schon gesagt, ihre Wärme durch die Wand 4 an die Frischgase abtreten und treten durch Gang 14 heraus, um durch die Rohrleitung 15 einer Kühlvorrichtung zugeführt zu werden. In der Zeichnung sind durch punktierte Linien zwei der wichtigsten Änderungen beispielsweise angedeutet, die in dem Gasumlauf vorgenommen werden können. Wie dort ersichtlich, kann außer den vier oben erwähnten Röhren ein fünftes, das heißt Rohr 5 verwendet werden, wodurch der Raum 10 geschaffen wird. Die Gase können

entweder wie früher durch 11 eintreten und sich auf die Abteilungen 9 und 10 verteilen, um sich später im oberen Teile durch die im Rohr 5 vorhandenen Löcher hindurch zu vereinigen, oder sie können von oben durch das Rohr 16 in den Apparat eintreten und zuerst von oben nach unten den Raum 10 und dann weiter den Raum 9 durchstreichen. In beiden Fällen bleibt der weitere Umlauf der Gase derselbe.

In den Wärmeaustausch zwischen den Gasen, welche sich in den Abteilungen 8 und 9 befinden und denjenigen, welche die Abteilung 6 und 7 durchstreichen, zu erleichtern, können die Wandflächen der Rohre 2 und 4 wellenförmig oder mit Rippen und dergleichen versehen sein. Dagegen kann Rohr 3, wenn nötig, ganz oder teilweise aus einem Material von geringerem Wärmeleitungsvermögen hergestellt sein.

Wie aus der Zeichnung hervorgeht, braucht man, um die katalytische Masse zu entfernen, nur den Zapfen 19 wegzunehmen, während es zur Zuführung derselben genügt, einen oder mehrere der die Kanäle 18 verschließenden, mit 17 bezeichneten Zapfen zu entfernen.

Die hauptsächlichsten Vorteile, die dieser vorstehend beschriebene Apparat bietet, bestehen außer in der Leichtigkeit, mit welcher der Katalysator ausgewechselt werden kann, in der rationellen Verwendung des inneren Apparateräumes, in der Gleichförmigkeit der Temperatur im Katalysatorraum, in der Leichtigkeit, mit welcher die Temperatur zwischen den gewünschten Grenzen gehalten werden kann und in der hohen Wärmeregeneration. Außerdem ist die Temperatur des Druckrohres sehr niedrig, und infolgedessen bleibt sein mechanischer Widerstand sehr gut.

Bei Verwendung des vorstehend beschriebenen Apparates ist es vorteilhaft, die gewünschten Reaktionen sich in einem geschlossenen Kreise von Apparaten vollziehen zu lassen. Dieser Kreis enthält zum Beispiel einen Kühlapparat, der die Kühlung der Re-

aktionsgase vervollständigen soll, sowie ferner eine oder mehrere Vorrichtungen, um die gebildeten Verbindungen aus den Reaktionsgasen abzuscheiden, und endlich eine Vorrichtung zur Bewirkung des Gasumlaufes. Gegebenenfalls können auch weitere Apparate, wie Ölabscheider, Gasreiniger u. a. m. in den Kreis eingeschaltet werden.

In einen solchen Kreis wird ununterbrochen frische Gasmischung eingeführt, und zwar in einer den abgeschiedenen Produkten entsprechenden Menge, so daß sich alle Vorgänge in den verschiedenen Apparaten in kontinuierlicher Weise vollziehen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von flüssigen Gemischen aliphatischer, gesättigter, sauerstoffhaltiger Verbindungen durch katalytische Umsetzung von Wasserstoff mit Oxyden von Kohlenstoff unter Anwendung von Druck, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung der umzusetzenden Gase nach einer auf Kosten der aus dem Katalyserraum austretenden Gase erfolgten Vorwärmung auf die Reaktionstemperatur gebracht wird, hierauf über die katalytisch wirkende Masse streicht, um dann ihre Wärme, mindestens zum Teil, an die Frischgase abzugeben, wobei sich alle diese Vorgänge in einem einzigen Apparate vollziehen.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgewärmte Gasgemisch mittelst einer Heizvorrichtung, welche in den zur Reaktion dienenden Apparat eingebaut ist, auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird.
2. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß das vorgewärmte Gasgemisch durch die von den Wandungen des Katalyserraumes ausgestrahlte Wärme auf die Reaktionstemperatur gebracht wird.
3. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteransprüchen 1 und 2, dadurch ge-

kennzeichnet, daß das vorgewärmte Gasgemisch durch Zusammenwirken der Heizvorrichtung und der von den Wandungen des Katalysenraumes ausgestrahlten

Wärme auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird.

Dr. Luigi CASALE.

Vertreter: H. KIRCHHOFER
vormals Bourry-Séquin & Co., Zürich

