

R. 109 864 IV d/120 vom 17. 4. 41 01728

MUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Pat.-Abt. X/Fü.-Msl.
R 567

Oberhausen-Holten, den 15. April 1941

Verfahren zur bevorzugten Gewinnung von ungesättigten
Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Koh-
lenoxydhydrierung.

(Zusatz zu DRP ~~108 263~~ (Patentanmeldung R 108 263.IVd/120)

Im Hauptpatent (Patentanmeldung R 108 263.IVd/120) wird ein Verfahren beschrieben, welches gestattet, bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung bevorzugt Olefine zu bilden. Zu diesem Zweck sind im Hauptpatent die verschiedensten Massnahmen angegeben. So soll mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch gearbeitet werden, das auf 1 Raumteil Wasserstoff mindestens etwa 1 Raumteil Kohlenoxyd enthält. Insbesondere soll der Kohlenstoffabscheidung durch Verdünnen der Gase mit Inertgas entgegengewirkt werden. Vornehmlich wird hierzu im Kreislauf mit einem Rücklaufverhältnis gearbeitet, bei dem auf 1 Raumteil Frischgas etwa 2.5 - 4.0 Raumteile Rücklaufgas entfallen. Weiter ist vorgeschlagen, die Aufenthaltsdauer des Gases am Kontakt möglichst kurz zu bemessen.

Es hat sich nun herausgestellt, dass die vorgenannte Durchführung der Kohlenoxydhydrierung in verhältnismässig kurzer Zeit eine Beeinträchtigung in dem Sinne erfährt, dass der Gehalt an Olefinen im Reaktionsgas wesentlich abnimmt. Ausserdem weisen die erhaltenen Olefine eine ungünstigere Struktur auf, indem die endständige Doppelbindung, die die Olefine für Kondensationsreaktionen besonders brauchbar macht, zur Mitte hin verschoben wird.

Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile vermieden werden können, wenn man mit fortschreitendem Reaktionsverlauf nach und nach den Kohlenoxydgehalt im Gasegemisch steigert. Das Verfahren kann in der Weise ausgeführt werden, dass von vornherein Wassergas angewendet wird, dessen Verdünnung mit Inertgasen man allmählich absinken lässt. Ferner ist es in weiterer Ausbildung der Arbeitsweise nach dem Hauptpatent möglich, die Synthese mit einem Synthesegas, in dem sich grössere Mengen von Wasserstoff befinden, als einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 1 entspricht, zu beginnen und mit fortschreitendem Reaktionsverlauf in steigendem Masse den Kohlenoxydgehalt des Synthesegases zu erhöhen. Es kann auch ein

Synthesegas mit höherem Wasserstoffgehalt, als dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 1 entspricht, unter anfänglicher Zugabe von höheren Mengen Inertgas Anwendung finden, dessen Zusatz im Laufe der Umsetzung in steigendem Masse herabgesetzt wird.

Auf die angegebene Weise ist es möglich, auch über lange Zeit ein Absinken des Olefingehaltes zu verhüten. Weiter fallen die Olefine fortlaufend mit endständiger Doppelbindung an.

Die mit den jeweils verwandten Kontakten erreichbare Höchstmenge an Olefinen unter Verwendung eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses, wie es im üblichen Wassergas mit 1 : 1.25 vorliegt, wird im allgemeinen nach Ablauf von rund 100 Betriebsstunden erhalten. Wird nun im Laufe von rund 200 - 300 weiteren Betriebsstunden die CO-Menge im Synthesegas auf ein CO-H₂-Verhältnis von ungefähr 1 : 1 gesteigert, so gelingt es, die erzeugte Olefinmenge annähernd auf der ursprünglichen Höhe zu halten. Durch weitere Steigerung des Kohlenoxydgehaltes auf ein CO-H₂-Verhältnis von 1.25 : 1 im Synthesegas im Laufe der nächsten 800 - 1000 Betriebsstunden regeln sich alsdann die Umsetzungsbedingungen derart ein, dass das Synthesegas anschliessend auf lange Zeit mit annähernd unverminderter Olefinausbeute gefahren werden kann, wobei weiterhin die Olefine vornehmlich in einer für die Kondensation günstigen Form anfallen. Wird dagegen die Kohlenoxydhydrierung unverändert unter Beibehaltung des ursprünglichen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses 1 : 1.25 durchgeführt, so fällt die nach annähernd 100 Betriebsstunden erreichte Höchstmenge von Olefinen im Laufe von rd. 1000 - 1200 Betriebsstunden um rund 10 - 20% ab.

Das nachstehende Ausführungsbeispiel erläutert eine Durchführung der Kohlenoxydhydrierung, bei der zunächst mit einem CO-H₂-Verhältnis von 1 : 1 gefahren und daraufhin in 2 Stufen eine Steigerung auf das CO-H₂-Verhältnis von 1.3 : 1 vorgenommen wurde, wobei die übrigen Reaktionsbedingungen nicht verändert wurden. Das Beispiel zeigt, dass sogar wenn die Erhöhung nach verhältnismässig kurzen Zeiträumen erfolgt, eine leichte Steigerung des Olefingehaltes erhalten werden kann.

- 3 -

Ausführungsbeispiel

| Betriebsstunden | Olefingehalt der fl. u. festen Rk.-Prodd. in % | CO-H ₂ -Verhältnis |
|-----------------|--|-------------------------------|
| 520 - 560 | 78.0 | 1 : 1 |
| 560 - 620 | 79.3 | 1,1 : 1 |
| 620 - 700 | 80.0 | 1,3 : 1 |

Patentanspruch

Weitere Ausbildung des Verfahrens zur bevorzugten Gewinnung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung nach DRP (Patent-anmeldung R 108 263.IVd/120), d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass mit fortschreitendem Reaktionsverlauf der Kohlenoxydgehalt des Synthesegases gesteigert wird.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT