

Geheimes  
 Patentanmeldung  
 des  
 Reichsministeriums  
 für Wirtschaft und  
 Verbraucherschutz  
 in  
 Bonn, bei Post-  
 amt  
 Bonn, am  
 27. November 1941.  
 Die  
 Verantwortung  
 für  
 die  
 Richtigkeit  
 der  
 Angaben  
 über  
 die  
 Erfindung  
 liegt  
 bei  
 der  
 Anmeldung  
 dem  
 Erfindungsgesicherten  
 Versand.

Patentanmeldung C 56 917 IV d/12 o vom 27. November 1941.

Verfahren zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs.

Bei der Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs, vornehmlich Kohlenoxyd (Benzinsynthese), hat sich gezeigt, daß bei Verwendung hochaktiver Kontakte und der durch diese ermöglichten niedrigen Reaktionstemperatur (etwa 190 bis 200°) das chemische Gleichgewicht derart günstig liegt, daß theoretisch wenigstens, die Umsetzung in einer einzigen Stufe möglich ist. Wenn man es nun trotzdem vorzieht, die Umsetzung in mehrere Stufen, mindestens zwei, zu unterteilen, so geschieht dies deswegen, weil es praktisch bedenklich erscheint, das frische Synthesegas der optimalen Zusammensetzung  $1 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$  bei der in Frage kommenden Arbeitstemperatur ohne weiteres der Einwirkung hochaktiver Kontakte auszusetzen, denn selbst bei noch so sorgfältiger Abführung der Reaktionswärme durch in der Kontaktmasse angebrachte feinverteilte Kühlsysteme läßt sich das Auftreten örtlicher Wärmestauungen im Kontakt nicht immer vermeiden. Die hierdurch hervorgerufenen Überhitzungen beeinträchtigen nicht nur die Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen, indem die Bildung niederer Kohlenwasserstoffe, vornehmlich Methan, in unerwünschter Weise gefördert wird, sondern es treten auch Schädigungen am Kontakt selbst auf (z.B. Rußabscheidung), die sich naturgemäß während des Betriebes nicht ohne weiteres beseitigen lassen. Man unterteilt deshalb den Prozeß in mehrere, mindestens zwei Stufen, wobei man zwischen diese eine Abscheidung der gebildeten Umsetzungsprodukte einschaltet und die Temperatur der einzelnen Stufen derart regelt, daß nur ein Teil des zugeführten Frischgases umgesetzt wird. Es wird also, anders ausgedrückt, der Schwerpunkt der Kohlenwasserstoff-Bildung von der ersten Stufe in Richtung der folgenden Stufen verlagert.

Die vorliegende Erfindung betrifft nun eine Verbesserung dieser mehr- bzw. zweistufigen Arbeitsweise. Es wurde nämlich gefunden, daß man nicht nur die oben geschilderten Übelstände vermeiden sondern darüber hinaus auch eine wesentlich höhere Lebensdauer der Kontakte erzielen kann, wenn man in mehreren Stufen arbeitet und die einzelnen Stufen derart mit Kontakten besetzt, daß sich (in Richtung des Gasweges gesehen) in der ersten Stufe der am wenigsten aktive Kontakt, in der letzten Stufe dagegen der höchst aktive Kontakt befindet. Das frische Synthesegas, das also vom Standpunkt des chemischen Gleichgewichts die günstigste Zusammensetzung (Idealgas) hat, trifft also auf den trägsten Kontakt, während nach Maßgabe des Verbrauchs dieses Synthesegases, dessen Zusammensetzung - gleichgewichtsmäßig - immer ungünstiger wird, die Aktivität des Kontaktes in den folgenden Stufen immer mehr zunimmt. Die Kontaktmassen der einzelnen Stufen rücken also in dem Maße, wie ihre Aktivität nachläßt, von der letzten zur ersten Stufe auf; die letzte Stufe wird mit frisch regenerierter Kontaktmasse beschickt, während aus der ersten Stufe die zur Regeneration reife, erschöpfte Kontaktmasse herausgezogen wird.

Arbeitet man in zwei Stufen, so wird demgemäß die zweite Stufe mit neuer bzw. regenerierter Kontaktmasse beschickt, während die erste Stufe mit solcher Kontaktmasse besetzt wird, die bereits in der zweiten Stufe gearbeitet und deren Aktivität daher nachgelassen hat. Auch hier führt der Weg der Kontaktmasse zur Regeneration von der zweiten über die erste Stufe; es wäre also verkehrt, wollte man die Kontaktmasse der zweiten Stufe so lange in derselben belassen, bis eine Regeneration erforderlich wird.

Bei einer derartigen Führung der Kontaktmasse in dem mehr- bzw. zweistufigen Verfahren erzielt man bei höchster Ausnutzung der Aktivität eine Lebensdauer der Kontaksubstanz von etwa sieben Monaten, ein Zeitwert, der bei keinem der bekannten Benzinsynthese-Niederdruckverfahren bisher erreicht worden ist. Unter Lebensdauer ist hier die Zeit zu verstehen, die vergeht, bis der Katalysator völlig aufgearbeitet, also praktisch neu hergestellt werden muß, nicht aber die (erheblich kürzere) Zeit,

nach der eine Regenerierung erforderlich ist, also Extraktion des Katalysators mit Lösungsmitteln zwecks Entfernung der in demselben abgeschiedenen, bei der Reaktionstemperatur nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe (feste Paraffine usw.), sowie Behandlung des Katalysators mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur etc.

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs, vornehmlich Kohlenoxyd, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die Hydrierung in mehreren Stufen, mindestens zwei, durchführt, und zwar darart, daß (in Richtung des Gasweges gesehen) die Aktivität der in den einzelnen Stufen untergebrachten Kontakte zunimmt.

2.) Ausführungsform nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man in die letzte Stufe frisch bereitete oder regenerierte Kontaktmasse einführt, dagegen die verbrauchte, d.h. zur Regenerierung reife Kontaktmasse aus der ersten Stufe herauszieht.