

Pat.-Abt. Ham/Am  
I 636

AA Id

Verfahren zur bevorzugten Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch katalytische Kohlenoxydhydrierung

Bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist die Art der Syntheseprodukte weitgehend von der Zusammensetzung der Synthesegase abhängig. Verwendet man Gasmischungen, die nicht das für die Synthese gesättigter Kohlenwasserstoffe stöchiometrisch erforderliche  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1:2 aufweisen, sondern beispielsweise auf ein Raunteil Wasserstoff annähernd ein Raunteil Kohlenoxyd enthalten, so erhöht sich der Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. z.B. Brennstoff-Chemie, Bd. 13 (1932), S. 461). Derartige Gasmischungen lassen sich jedoch betriebstechnisch nur schwer verarbeiten, weil die Kontakte infolge der auftretenden Kohlenstoffabscheidungen bereits nach kurzer Zeit unbrauchbar werden. Man muss mit möglichst tiefen Temperaturen arbeiten, die nur geringe Umsätze zulassen.

Man hat auch bereits mit Synthesegasen gearbeitet, die weitgehend mit Inertgasen verdünnt waren. In diesem Fall kann man erhöhte Umsetzungstemperaturen zur Anwendung bringen, ohne übermäßige Kohlenstoffabscheidungen oder sonstige Katalysatorschädigungen befürchten zu müssen. Neben einem erhöhten Olefingehalt, der sowohl in der Benzin-, als auch in der Dieselölfraktion auftritt, ergibt sich eine erhebliche Verlängerung der Kontaktlebensdauer. Es wurde gefunden, dass man weit bessere Olefinausbeuten erhält, wenn man anstelle einer Verdünnung mit Inertgasen mit weitgehender Steigerung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsatzes arbeitet. Besonders geeignet ist hierzu die Aufrechterhaltung einer verminderten Kontaktbelastung. Hierdurch erfährt das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis im Ofeneintrittsgas (Frischgas + Rücklaufgas) eine wesentliche Verschiebung zugunsten des Kohlenoxydgehaltes. Wenn beispielsweise mit Wassergas im Kreislauf 1 + 3 gefahren wird, so ergibt sich bei einem  $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 62,7 % ein Verhältnis von  $\text{CO} : \text{H}_2 = 41,7 : 32$ . Wurde dieser Ofen durch Herabsetzung der

Belastung im CO + H<sub>2</sub>-Umsatz bis auf 70 % gebracht, so verhielt sich CO : H<sub>2</sub> im Ofeneintrittsgas wie 42,5 : 27,5.

Die Wirkung der verminderten Ofenbelastung auf den Olefingehalt der erzielten Syntheseprodukte ist aus den nachfolgenden Zahlenangaben ersichtlich.

Beispiel 1:

Wassergas im geraden Durchgang

Belastung	37,2 Ncbm Wassergas/Std./Ofen
Temperatur	192,5°C
Gasdruck	7 atü
H <sub>2</sub> : CO im Wassergas	1,28
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	60,3 %
CO im Frischgas	38,2 %, im Restgas 41,8 %
H <sub>2</sub> im Frischgas	48,7 %, im Restgas 27,9 %
H <sub>2</sub> : CO im Ofeneintrittsgas wie oben	1,28
Vol.% Olefine im Benzindestillat	- 200°C = 39
" " im Öldestillat	200 - 320°C = 23

Beispiel 2:

Wassergas im Kreislauf 1 + 3

Belastung	37,2 Ncbm Wassergas/Std./Ofen
Temperatur	202°C = 100 %
Gasdruck	7 atü
Ofeneintrittsgas	148,8 Ncbm/Std.
H <sub>2</sub> : CO im Wassergas	1,28
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	62,7 %
CO im Frischgas	38,2 %, im Restgas 42,8 %
H <sub>2</sub> im Frischgas	48,7 %, im Restgas 26,6 %
CO im Ofeneintrittsgas	41,7 %
H <sub>2</sub> im Ofeneintrittsgas	32,0 %
H <sub>2</sub> : CO im Ofeneintrittsgas	0,767
Vol.% Olefine im Benzindestillat	- 200°C = 61
" " im Öldestillat	200 - 320°C = 43

Beispiel 3:

Wassergas im Kreislauf 1 + 3

Belastung	29,8 Ncbm Wassergas/Std./Ofen	
Temperatur	200°C	= 80 %
Gasdruck	7 atü	
Ofeneintrittsgas	119,2 Ncbm/Std.	
H <sub>2</sub> : CO im Wassergas	1,28	
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz	70,0 %	
CO im Frischgas	38,2 %, im Restgas 44,0 %	
H <sub>2</sub> im Frischgas	48,7 %, im Restgas 20,5 %	
CO im Ofeneintrittsgas	42,5 %	
H <sub>2</sub> im Ofeneintrittsgas	27,5 %	
<u>H<sub>2</sub> : CO im Ofeneintrittsgas</u>	<u>0,647</u>	
Vol.% Olefine im Benzindestillat	-200°C = 68,5	
" " im Öldestillat	-200-320°C = 48,5	

Aus den angeführten Zahlen ergibt sich, dass durch die im Beispiel 3 erfolgte 20 %ige Herabsetzung der Belastung sowohl im Benzindestillat als auch im Öldestillat eine erhebliche Vermehrung des Olefingehaltes erreicht werden konnte.

Wollte man z.B. die im Beispiel 3 aufgeführten Verhältnisse im Ofeneintrittsgas für das Beispiel 2 durch Kreislaufenerhöhung herbeiführen, so müsste man hierbei den Kreislauf auf 1 + 30 bringen, um, ähnlich wie im Beispiel 3, gleichen Inertengehalt und gleiches H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Ofeneintrittsgas zu bekommen. Diese Fahrweise würde aber gegenüber der erfindungsgemässen Fahrweise unter Beispiel 3 eine Betriebskostenerhöhung für bestimmte Anlagenteile um das Zehnfache bedeuten.

Statt durch Kreislaufführung kann auch durch Verdünnung mit Inertgasen gearbeitet werden. Besonders vorteilhaft ist jedoch ein Kreislauf- oder Inertgasverhältnis, das zwischen 1 Raumteil Frischgas + 2 Raumteilen Rücklaufgas (Inertgas) und 1 Raumteil Frischgas + 4 Raumteilen Rücklaufgas (Inertgas) liegt.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur bevorzugten Gewinnung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch katalytische Kohlenoxydhydrierung unter Verwendung von Wassergas oder anderen Kohlenoxydreichen Gasgemischen und Gaskreislaufführung oder Inertgaszusatz, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass man bei gleichbleibender Gaszusammensetzung mit verminderter Kontaktbelastung arbeitet.

2.) Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, g e k e n n z e i c h n e t durch die Verwendung eines Kreislauf- oder Inertgas-Zusatz-Verhältnisses, das zwischen 1 Raumteil Frischgas auf 2-Raumteile Rücklaufgas ( Inertgas ) und 1 Raumteil Frischgas auf 4 Raumteile Rücklaufgas ( Inertgas ) liegt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT