

101176

216

R 366

Betrifft: Anwendung R. 100.579. IVa/12

Verfahren zur Herstellung fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe durch stufenweise katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und wasserstoffhaltigen Gasgemischen.

Zur überwiegenden Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und die katalytische Kohlenoxydhydratierung an Kobaltkatalysatoren bei gewöhnlichem, schwach vermindertem oder wenig erhöhtem Druck ausgeführt werden. Man hat hierbei auch bereits mehrfach gearbeitet und in der ersten Stufe gewöhnlichen Atmosphärendruck, in nachgeschlossenen Stufen aber im Hochdruckbereich angewendet. Es wurde gefunden, daß sich bei dieser Arbeitsweise besonders vorteilhafte Syntheserergebnisse erzielen lassen, wenn man das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis der zur Umsetzung kommenden Synthesegase in den einzelnen Stufen durch Zugabe von Wasserstoff oder von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen konstant einstellt, daß in der ersten Stufe in dem zur Umsetzung gelangenden mehr Kohlenoxyd enthält, als einem Verhältnis von einem Kohlenoxyd zu zwei Wasserstoff-Atomen entspricht, während das Synthesegas der nachfolgenden Umsetzungsstufen auf ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 2 eingestellt wird, so die Erhöhung des Wasserstoffgehaltes konstante bis zur Zuführung von Wasserstoff erfolgt.

In der ersten Stufe wird bei gewöhnlichem, oder wenig erhöhtem Druck gearbeitet, während in der nächsten Stufe das an Kohlenoxyd und inerten Gasen anreichertere Gasgemisch nach Beseitigung des fehlenden Wasserstoffes beispielsweise bei 5 - 10 Atmosphären umgesetzt wird. In Anschluß an diese Umsetzungsstufe kann das Gasgemisch dann noch weiter anreicherter bis in die weiteren Stufen, bis schließlich nach Zufügen von Wasserstoff bei jeweils noch höheren Drücken verwertet werden.

In der ersten Stufe kann man ein Synthesegas auch ein Wassergas verwenden, das beispielsweise gleiche molekulare Wasserstoff und Kohlenoxyd enthält. In den nachfolgenden Stufen wird das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis des jeweils wieder in die Reaktion einströmenden Gasgemisches durch Zugabe von Wasserstoff oder von CO/H<sub>2</sub>-Gemischen notwendig konstant verbleibt, das in den weiteren Stufen fortlaufend wasserstoffreichere Gasgemische

1222

Anwendung kommen. In der letzten Stufe wird soviel Wasserstoff zugesetzt, das nachher Erzielung eines möglichst vollständigen Kohlenoxyd-Sauerstoffs ein  $CO/H_2$ -Verhältnis von 1 : 2 vorliegt. Die entstehenden Reaktionsprodukte können zwischen den einzelnen Stufen durch an sich bekannte Mittel, wie Kondensation, Auswaschung oder Adsorption, ganz oder teilweise aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. An ein  $CO/H_2$ -Verhältnis von 1 : 2 ist man dann nicht gebunden, wenn das Restgas der letzten Stufe im Kreislauf geführt und nach Zugabe entsprechender Wasserstoffmengen in die erste Verfahrensstufe zurückgeleitet wird.

Gegenüber bekannten Verfahren der katalytischen Kohlenoxydhydrierung hat die neue Arbeitsweise den Vorteil, daß bei gleichem Kohlenoxyd-Sauerstoff Anteil der unter normalen Bedingungen flüssigen Kohlenwasserstoffe wesentlich höher ausfällt. Auch ist es möglich, durch entsprechende Einregelung des Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnisses in den einzelnen Stufen des Verfahrens vorwiegend ein ganz bestimmtes Kohlenwasserstoffprodukt herzustellen, so daß also das erfindungsgemäße Verfahren hinsichtlich der Art der herzustellenden Kohlenwasserstoffe leicht abstimbar ist. In der ersten Verfahrensstufe kann auch ein an Kohlenoxyd noch reicheres Gemisch verwendet werden, als dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von 1 : 1 entspricht. Ein solches Gemisch erhält man u.B. dadurch, daß Wassergas mit einem Teil des Kohlenoxydreicheren Restgases der ersten oder der folgenden Verfahrensstufen vermischt wird.

Weitere Einzelheiten sind aus dem nachstehenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Man leitete 1000 mehr Synthesegas, das 275 mehr Kohlenoxyd und 550 mehr Wasserstoff enthielt, in 3 Stufen über einen aus Kobalt-Thoriumoxyd und Zinn bestehendem Katalysator. Die stündliche Durchflußgeschwindigkeit belief sich auf etwa 1 mehr Synthesegas pro kg Kobaltinhalt. Die erste Ofenstufe wurde unter atmosphärischem Druck betrieben, während die nachgeschaltete zweite und dritte Stufe bei einem Überdruck von 2-4 atm arbeiteten. Die sonstigen Reaktionsbedingungen, insbesondere die Reaktionstemperaturen waren dem technisch üblichen Verfahren angepaßt.



