

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT  
Pat.-Abt. X/Fö.-Msl.  
R 567

R. 109 864 IV d/120 vom 17.4.41  
01728

Oberhausen-Holteln, den 15. April 1941

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

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

Im Hauptpatent (Patentanmeldung R 108 263.IVd/120)  
wird ein Verfahren beschrieben, welches gestattet, bei der ka-  
talytischen Kohlenoxydhydrierung bevorzugt Olefine zu bilden.  
Zu diesem Zweck sind im Hauptpatent die verschiedensten Mass-  
nahmen angegeben. So soll mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-  
Gemisch gearbeitet werden, das auf 1 Raumteil Wasserstoff min-  
destens etwa 1 Raumteil Kohlenoxyd enthält. Insbesondere soll  
der Kohlenstoffabscheidung durch Verdünnen der Gase mit Inert-  
gas entgegengewirkt werden. Vornehmlich wird hierzu im Kreis-  
lauf 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 wei-  
sen die erhaltenen Olefine eine ungünstigere Struktur auf, in-  
dem die endständige Doppelbindung, die die Olefine für Kon-  
densationsreaktionen besonders brauchbar macht, zur Mitte hin  
verschoben wird.

Es wurde nun gefunden, dass diese Nachteile ver-  
mieden werden können, wenn man mit fortschreitendem Reaktions-  
verlauf nach und nach den Kohlenoxydgehalt im Gasgemisch stei-  
gert. 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 mög-  
lich, die Synthese mit einem Synthesegas, in dem sich grössere  
Mengen von Wasserstoff befinden, als einem Kohlenoxyd-Wasser-  
stoff-Verhältnis von 1 : 1 entspricht, zu beginnen und mit fort-  
schreitendem Reaktionsverlauf in steigendem Masse den Kohlen-  
oxydgehalt 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-H<sub>2</sub>-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-H<sub>2</sub>-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-H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1 : 1 gefahren und daraufhin in 2 Stufen eine Steigerung auf das CO-H<sub>2</sub>-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.

Ausführungsbeispiel

Betriebsstunden	Olefingehalt der fl. u. festen Rk.-Prodd. in %	CO-H <sub>2</sub> -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