

Erteilt auf Grund der VO. vom 12. 5. 1943 – RGBl. II S. 150



AUSGEGEBEN AM  
5. JANUAR 1953

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

2987

Nr. 764 165

KLASSE 12 0 GRUPPE 1 03

R 109476 IV d / 12 0

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München  
(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften  
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949):

Dr. Walter Rottig, Duisburg  
ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen-Holtien

Verfahren zur Herstellung olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische

Patentiert im Deutschen Reich vom 1. März 1941 an  
Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet  
(Ges. v. 15. 7. 51)  
Patenterteilung bekanntgemacht am 30. August 1951

Die synthetische Herstellung von Olefinen  
aller Molekülgrößen, z. B. mit Hilfe der  
Kohlenoxydhydrierung, ist technisch von  
außerordentlicher Wichtigkeit. Ungesättigte  
Kohlenwasserstoffe werden in großen Mengen  
für viele Zwecke der chemischen Technik ge-  
braucht, z. B. zur Schmierölsynthese, bei der  
Herstellung von Sulfonierungsprodukten, für  
die Gewinnung von Oxoverbindungen und als  
Ausgangsmaterial für Polymerisationspro-  
dukte. Bis jetzt gewinnt man die hierfür er-  
forderlichen Olefine vornehmlich aus gesät-

tigten Kohlenwasserstoffen geeigneter Siede-  
lage durch Spaltung, Dehydrierung oder ähn-  
liche thermische Behandlungen. Diese Ge-  
winnungsmethoden erfordern einerseits um-  
fangreiche Betriebseinrichtungen und hohe  
Betriebskosten, andererseits aber sind sie mit  
einem erheblichen Kohlenwasserstoffverlust  
verbunden, da das Einsatzmaterial sich hier-  
bei nicht annähernd vollständig in Olefine  
überführen läßt.

Man hat daher schon vorgeschlagen, die  
Kohlenoxydhydrierung derart zu leiten, daß

bereits bei der Synthese unmittelbar größere Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen. Zur Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen wurden aus diesem Grunde beispielsweise Eisenkontakte verwendet, oder man führte die Synthesegase im Kreislauf durch die Kontaktöfen. Ein voller Erfolg war hiermit jedoch nicht zu erzielen, da bei derartigen Synthesen wesentliche Mengen von sauerstoffhaltigen Nebenprodukten u. dgl. entstehen, welche die weitere Verarbeitung der erhaltenen olefinischen Kohlenwasserstoffe erheblich stören. Außerdem erfordert z. B. die Kreislaufsynthese besondere Zwischenkondensationen, die den Betrieb erschweren und unübersichtlich gestalten.

Man hat auch bereits mit Synthesegasen gearbeitet, die größere Mengen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie z. B. Äthylen oder Acetylen, enthalten, wobei hauptsächlich Kobaltkontakte zur Anwendung kamen.

Es wurde gefunden, daß man acetylenhaltige Synthesegase besonders vorteilhaft umsetzen kann, wenn die katalytische Kohlenoxydhydrierung bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unter Zumischung von bis zu 50% Acetylen, zweckmäßig unter Zugabe von 1 bis 2% Acetylen, bei etwa 185 bis 225° mit Kobaltkontakten durchgeführt wird, die neben den üblichen, bei der Kontakt Herstellung verwendeten Trägerstoffen noch mechanisch beigemischte Inertstoffe enthalten. Die Anwesenheit von nachträglich zugemischtem Inertmaterial beeinflusst bei einer katalytischen Kohlenoxydhydrierung, die mit acetylenhaltigen Gasen durchgeführt wird, den erzielbaren Olefingehalt kaum. Sie bietet jedoch hinsichtlich der Kontaktlebensdauer und der Kontaktanzfahrzeit überraschende Vorteile.

Wenn beim Arbeiten mit acetylenhaltigen Synthesegasen die frisch zubereiteten Kontakte ohne Zusatz von Inertmaterial in Betrieb genommen werden, entstehen so umfangreiche Kohlenstoffabscheidungen, daß das Kontaktrohr bereits nach kurzer Zeit völlig verstopft ist und die Reaktion unterbrochen werden muß. Bei Zumischung von Inertbestandteilen treten diese Nachteile nicht auf. Die Kontakte zeigen wesentlich länger eine ausreichende Aktivität. Außerdem kann das Anfahren der Kontakte ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden.

Schon verhältnismäßig kleine Mengen Acetylen sind ausreichend, um die Synthese weitgehend zur Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu veranlassen. Im allgemeinen ist eine Zumischung von 1 bis 2% Acetylen ausreichend. Man kann aber auch bis zu 50% Acetylen verwenden. Das Acetylen tritt bei der Synthese in die Reaktionsprodukte ein,

da die aus dem Kontaktöfen entweichenden Gase weder Acetylen noch Äthylen oder Äthan in nennenswerter Menge enthalten.

Das Verfahren läßt sich sowohl im geraden Durchgang als auch stufenförmig ausführen, wobei zwischen den einzelnen Ofenabschnitten durch Kondensation oder Adsorption mit Aktivstoffen, z. B. Aktivkohle, Syntheseprodukte herausgenommen werden können. Man kann auch im Kreislauf arbeiten, wenn vor der Rückkehr in den Synthesofen dem umlaufenden Gasgemisch oder der eingeführten Frischgasmenge die erforderliche Menge Acetylen zugemischt wird.

Als Synthesekontakte sind im allgemeinen die gleichen Katalysatoren geeignet, die bei der normalen Kohlenoxydhydrierung Anwendung finden, z. B. Kobalt-Thoriumoxyd-Magnesium-Fällungskontakte, die Kieselgur als Trägermaterial enthalten. Vorteilhaft ist es, wenn man geringere Kobaltkonzentrationen anwendet, als sie im allgemeinen bei der Kohlenoxydhydrierung üblich sind. Die Herabsetzung der Kobaltkonzentration kann durch Zumischung von Magnesit, Bimsstein oder ähnlichen Stoffen erfolgen.

Aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ist die Durchführung des neuen Olefinerzeugungsverfahrens genauer ersichtlich.

#### Ausführungsbeispiel 1

Ein normaler Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur Kontakt, der aus 100 Teilen Kobaltmetall, 15 Teilen Thoriumoxyd ( $\text{ThO}_2$ ) und 100 Teilen Kieselgur bestand, wurde im Volumenverhältnis 2 : 1 mit zerkleinertem Magnesit gemischt. Der verwendete Magnesit war bei 1000° calciniert worden und besaß eine Korngröße von 1 bis 3 mm. Über diese Mischung von Kontakt- und Inertmaterial wurde ein Wassergas geleitet, das 3% Acetylen, 39% Kohlenoxyd und 48% Wasserstoff enthielt (Volumprozent), während der Rest aus Stickstoff und Methan bestand. Der Synthesedruck belief sich auf 1 ata, während die durchschnittliche Synthesetemperatur 185° betrug. Die Gasbeaufschlagung wurde auf stündlich 1500 l je Kilogramm Kobaltinhalt eingestellt. Das den Synthesofen verlassende und durch Kondensation gewonnene Reaktionsprodukt wies eine Siedekennziffer von 250° auf und enthielt 53 Volumprozent Olefine.

#### Ausführungsbeispiel 2

Von dem im ersten Beispiel verwendeten Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt wurden zwei Raumteile mit einem Raumteil Inertmaterial gemischt. Als Inertbestandteil fand Bimsstein Verwendung. Über diese Kontaktmischung leitete man ein Gasgemisch, das aus 20% Acetylen, 30% Kohlenoxyd, 40%

Wasserstoff und 10% Stickstoff bzw. Methanbestand. Hierbei wurde eine Gasbeaufschlagung von stündlich 1500 l je Kilogramm Kobaltinhalt eingehalten. Der Synthesedruck belief sich auf 1 ata, während die Synthesetemperatur anfangs bei etwa 180° und gegen Ende der Betriebsperiode bei 210° lag. Das entstehende Syntheseprodukt hatte eine Siedekennziffer von 245°, eine Dichte von 0,826 und enthielt 88% Olefine.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung olefinreicher Kohlenwasserstoffgemische durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasgemischen, die außerdem ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, unter Verwendung von Kobaltkontakten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung unter gewöhnlichen Atmosphärendruck bei etwa 185 bis 225° unter Zumischung von bis zu

50% Acetylen, zweckmäßig unter Zumischung von 1 bis 2% Acetylen, mit Kontakten durchführt, die neben den bei der Kontaktherstellung zugesetzten Trägerstoffen nach der Kontaktfertigung noch mit mechanisch zugemischten Inertstoffen verdünnt sind.

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht gezogen worden:

Deutsche Patentschrift Nr. 484 337;  
 französische Patentschrift Nr. 38 425;  
 italienische Patentschriften Nr. 370 762,  
 371 292;  
 Mittasch und Theis, »Von Davy und Dobereiner bis Deacon«, Berlin 1932, S. 37 und 258;  
 Ullmann, »Enzyklopädie der technischen Chemie«, 2. Aufl. Bd. 6, 1932, S. 767 und 768.