

~~3540~~ - 30/5-01 - 1
3450

30. November 1944

Entwurf

Verfahren zur Gewinnung olefinischer Kohlenwasserstoffe
durch katalytische Kohlenoxydhydrierung

Es wurde gefunden, daß man bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung sowohl in der Benzin- als auch in der Oelfraktion eine erhebliche Steigerung des Olefingehaltes erreichen kann, wenn den zur Um-^{setzung} zehenden Synthesegasen organische Säuren in gewisser Menge zugemischt werden. Besonders geeignet sind leicht verdampfbare Säuren, wie z.B. Ameisensäure oder Essigsäure. Mit ähnlichem Erfolg lassen sich auch höhere Carbonsäuren, wie z.B. Propionsäure oder Buttersäure, zur Anwendung bringen.

Die organischen Säuren können den Synthesegasen in beliebiger Weise zugesetzt werden. Am einfachsten ist es, wenn man sie dem in die Reaktionsöfen eintretenden Gasstrom durch Verdampfung beimischt. Statt dessen können auch wässrige Lösungen der in Frage kommenden organischen Säuren im Synthesegasstrom versprüht oder vernebelt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Synthesegase eine Füllkörpersäule durchströmen, die mit Lösungen organischer Säuren beladelt wird.

Die Menge der zur Anwendung kommenden Säuren kann in weiten Grenzen schwanken. Man kann bis zu etwa 25 g organische Säure pro Norm Synthesegas anwenden. Im allgemeinen genügen bereits 0,5 bis 5 g organische Säure je Norm Synthesegas.

Das Verfahren ist sowohl für Kobaltkontakte als auch für Eisenkontakte geeignet. Hierbei kann mit geradem Gasdurchgang oder mit stufenförmiger und auch mit Kreislauf-Synthese gearbeitet werden. Die Kobaltkontakte können bei atmosphärischem oder bei erhöhtem Druck arbeiten. Die Eisenkontakte werden bei Drucken von annähernd 10 bis 20 atü benutzt.

Während Kobaltkontakte üblicher Zusammensetzung mit säurefreien Synthesegasen in der Benzinfraktion meist nur etwa 25 % Olefine und in der Dieselölfraktion 7 bis 10 % Olefine liefern, steigt bei dem neuen Verfahren der Olefingehalt in der Benzinfraktion bis auf 62 % und in der Dieselölfraktion bis auf 31 %. Bei

Eisenkontakten, die an sich größere Mengen von olefinischen Kohlenwasserstoffen liefern, wird durch das neue Verfahren der Olefingehalt noch weiter erhöht, wobei insbesondere die Kohlenwasserstoffe der Dieselölfraktion in ungesättigter Form anfallen.

Die Zusammensetzung der Synthesegase kann in weiten Grenzen schwanken. Auf 1 Raumteil CO können z.B. 0,5 bis 2 Raumteile H₂ entfallen.

Weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

In ein Kontaktrohr von 12 mm Lichtweite und 700 mm Höhe wurden 100 ccm (30 g) eines Kobaltkontaktes eingefüllt, der aus 56 Teilen Co, 2,8 Teilen ThO₂, 4,3 Teilen MgO und 100 Teilen Kieselgur bestand. Bei einer Temperatur von 180 bis 183°C, die durch eine um das Rohr gelegte Wärmetauschvorrichtung aufrecht erhalten wurde, leitete man bei atmosphärischem Druck im geraden Durchgang stündlich 10 Normalliter eines Synthesegases über den Kontakt, das 12 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% N₂, 27 Vol.-% CO und 56 % H₂ enthielt. Dieses Synthesegas wurde je Norm mit 0,5 bis 1,5 g Essigsäure beladen, die man dem Gasstrom in verdampfter Form beimischte.

Die eingesetzten Synthesegase wurden zu 70 % umgesetzt, wobei die Methanbildung 5 % nicht überstieg. Von den flüssigen Syntheseprodukten siedeten 62 % bis 200°C, 31 % zwischen 200 und 320°C und 7 % oberhalb von 320°C. Die bis 200°C siedende Benzinfraktion enthielt 60 bis 65 Vol.-% Olefine, die zwischen 200 und 320°C siedende Dieselöl- (Gasöl-) Fraktion enthielt 35 bis 40 % Olefine, während die oberhalb von 320°C siedenden Kohlenwasserstoffe praktisch gesättigt waren.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Kontaktrohr von 12 mm Lichtweite und 700 mm Höhe wurde mit 100 ccm (78 g) eines Eisenkontaktes angefüllt, der aus 100 Teilen Fe, 5 Teilen Cu, 10 Teilen CaO und 50 Teilen Kieselgur bestand. Bei 200 bis 220°C und 9 atü wurden durch das Kontaktrohr stündlich im geraden Durchgang 10 Normalliter eines Synthesegases geleitet, das 4 Vol.-% N₂, 7 Vol.-% CO₂, 39 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂ enthielt. Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr wurden dem Synthesegas durch Verdüsung 0,5 bis 1,5 g Ameisensäure je Norm Synthesegas zugesetzt.

Bei der Synthese wurde eine $\text{CO} + \text{H}_2$ -Umsatz von 65 % erreicht, wobei die Methanbildung 3 bis 5 % nicht überstieg. Die flüssigen Syntheseprodukte siedeten zu 30 % bis 200° , zu 24 % zwischen 200 und 320° und zu 46 % oberhalb von 320°C . In der bis 200° siedenden Fraktion waren 80 % Olefine vorhanden, während die zwischen 200 und 320° siedende Fraktion 70 bis 75 % Olefine enthielt. Die oberhalb von 320° siedenden Syntheseprodukte enthielten nur geringe Mengen von Olefinen.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Gewinnung olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Kohlenoxydhydrierung, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man den Synthesegasen geringe Mengen organischer Säuren, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure, zusetzt.

2.) Verfahren 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 der Säurezusatz auf 0,5 bis 5 g Säure je Norm Synthesegas bemessen wird.

A b s c h r i f t .

Entwurf.

Verfahren zur Gewinnung olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Kohlenoxydhydrierung.

Es wurde gefunden, daß man bei der katalytischen Kohlenoxydhydrierung sowohl in der Benzin- als auch in der Ölfraction eine erhebliche Steigerung des Olefingehaltes erreichen kann, wenn den zur Umsetzung kommenden Synthesegasen organische Säuren in geringer Menge zugemischt werden. Besonders geeignet sind leicht verdampfbare Säuren, z.B. Ameisensäure oder Essigsäure. Mit ähnlichem Erfolg lassen sich auch höhere Carbonsäuren, wie z.B. Propionsäure oder Buttersäure, zur Anwendung bringen.

Die organischen Säuren können den Synthesegasen in beliebiger Weise zugesetzt werden. Am einfachsten ist es, wenn man sie dem in die Reaktionsöfen eintretenden Gasstrom durch Verdampfung beimischt. Statt dessen können auch wässrige Lösungen der in Frage kommenden organischen Säuren im Synthesegasstrom versprüht oder vernebelt werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, daß die Synthesegase eine Füllkörpersäule durchströmen, die mit Lösungen organischer Säuren perieselt wird.

Die Menge die zur Anwendung kommenden Säuren kann in weiten Grenzen schwanken. Man kann etwa bis zu 25 g organische Säure pro Norm Synthesegas anwenden. Im Allgemeinen genügen bereits 0,5 bis 5 g organische Säure je Norm Synthesegas.

Das Verfahren ist sowohl für Kobaltkontakte als auch für Eisenkontakte geeignet. Hierbei kann mit geradem Gasdurchgang oder mit stufenförmiger und auch mit Kreislauf-Synthese gearbeitet werden. Die Kobaltkontakte können bei atmosphärischem oder bei erhöhtem Druck arbeiten. Die Eisenkontakte werden bei Drucken von annähernd 10 bis 20 atü benutzt.

Während Kobaltkontakte üblicher Zusammensetzung mit säurefreien Synthesegasen in der Benzinfraktion meist nur etwa 25 % Olefine und in der Dieselölfraction 7 bis 10% Olefine liefern, steigt bei dem neuen Verfahren der Olefingehalt in der Benzinfraktion bis auf 62 % und in der Dieselölfraction bis auf 31 %. Bei Eisenkontakten, die an sich größere Mengen von olefinischen Kohlenwasserstoffen liefern, wird durch das neue Verfahren der Olefingehalt noch weiter erhöht, wobei insbesondere die Kohlenwasserstoffe der Dieselölfraction in ungesättigter Form anfallen.

Die Zusammensetzung der Synthesegase kann in weiten Grenzen schwanken. Auf ein Raunteil CO können z.B. 0,5 bis 2 Raunteile H₂ entfallen.

weitere Einzelheiten sind aus den nachstehenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel 1:

In ein Kontaktrohr von 12 mm Lichtweite und 700mm Höhe wurden 100 g (30g) eines Kobaltkontaktes eingefüllt, der aus 56 Teilen Co, 2,8 Teilen ThO_2 , 4,3 Teilen MgO und 100 Teilen Kieselgur bestand. Bei einer Temperatur von 180 bis 183 °C, die durch eine um das Rohr gelegte Wärmeaustauschvorrichtung aufrecht erhalten wurde, leitet man bei atmosphärischem Druck im geraden Durchgang stündlich 10 Normalliter eines Synthesegases über den Kontakt, das 12 Vol.-% CO_2 , 5 Vol.-% N_2 , 27 Vol.-% CO und 56 Vol.-% H_2 enthielt. Dieses Synthesegas wurde je Norm mit 0,5 bis 1,5 g Essigsäure beladen, die man dem Gasstrom in verdampfter Form beimischte.

Die eingesetzten Synthesegase wurden zu 70 % umgesetzt, wobei die Methanbildung 5 % nicht überstieg. Von den flüssigen Syntheseprodukten siedeten 62 % bis 200 °C, 31 % zwischen 200 und 320 °C und 7 % oberhalb 320 °C. Die bis 200 °C siedende Benzinfraktion enthielt 60 bis 65 Vol.-% Olefine, die zwischen 200 und 320 °C siedende Dieselöl-(Gasöl-) Fraktion enthielt 35 bis 40 % Olefine, während die oberhalb 320 °C siedenden Kohlenwasserstoffe praktisch gesättigt waren.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein Kontaktrohr von 12 mm Lichtweite und 700mm Höhe wurde mit 100 g (78g) eines Eisenkontaktes angefüllt, der aus 100 Teilen Fe, 5 Teilen Cu, 10 Teilen CaO und 50 Teilen Kieselgur bestand. Bei 200 bis 220 °C und 9 atm wurden durch das Kontaktrohr stündlich im geraden Durchgang 10 Normalliter eines Synthesegases geleitet, das 4 Vol.-% N_2 , 7 Vol.-% CO_2 , 39 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H_2 enthielt. Vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr wurde dem Synthesegas durch Verdüsung 0,5 bis 1,5 g Ameisensäure je Norm Synthesegas zugesetzt.

Bei der Synthese wurde ein $\text{CO}+\text{H}_2$ -Umsatz von 65 % erreicht, wobei die Methanbildung 3 bis 5 % nicht überstieg. Die flüssigen Syntheseprodukte siedeten zu 30 % bis 200 °C, zu 24 % zwischen 200 und 320 °C und zu 46 % oberhalb von 320 °C. In der bis 200 °C siedenden Fraktion waren 80 % Olefine vorhanden, während die zwischen 200 und 320 °C siedende Fraktion 70 bis 75 % Olefine enthielt. Die oberhalb von 320 °C siedenden Syntheseprodukte enthielten nur geringe Mengen von Olefinen.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Gewinnung olefinischer Kohlenwasserstoffe durch katalytische Kohlenoxydhydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß man den Synthesegasen geringe Mengen organischer Säuren, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure, zusetzt.

2.) Verfahren nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurezusatz auf 0,5 bis 5 g Säure je Norm Synthesegas bemessen wird.