



PATENTSCHRIFT

— № 293787 —

2360

KLASSE 120. GRUPPE 1/03

AUSGEBEN DEN 23. AUGUST 1916.

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen und deren Derivaten.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 8. März 1913 ab.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd oder Kohlensäure und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur mittels Katalysatoren, insbesondere Nickel, Methan herstellen kann, auch finden sich Angaben, daß man unter veränderten Versuchsbedingungen geringe Mengen Formaldehyd sowie Äthylen erhalte.

Es wurde nun gefunden, daß man Kohlenwasserstoffe flüssiger oder leicht zu verflüssigender Natur, und von Kohlenwasserstoffen abgeleitete Verbindungen, namentlich Sauerstoffderivate, leicht aufbauen kann, wenn man die Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen, wie z. B. Methan, oder mit Gemischen beider untereinander oder mit anderen Gasen in Gegenwart von Katalysatoren unter höheren Drücken, und zwar zweckmäßig von vielen Atmosphären, behandelt. Je nach der Natur des Katalysators und den Arbeitsbedingungen können sehr verschiedene Stoffe bzw. Gemische solcher entstehen, z. B. flüssige Kohlenwasserstoffe gesättigter und ungesättigter Natur, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren usw. Für die Erzielung insbesondere größerer Mengen flüssiger Verbindungen kann es vorteilhaft sein, solche Gasgemische zu verwenden, in welchen der Wasserstoffgehalt verhältnismäßig zurücktritt.

Als Katalysatoren kann man die verschiedenartigsten Elemente und Verbindungen verwenden. Beispielsweise seien Cer, Chrom, Kobalt, Mangan, Molybdän, Osmium, Palladium, Titan, Zink bzw. Oxyde oder sonstige Verbindungen derselben genannt. Man kann auch Gemische anwenden und dem Katalysator

andere, z. B. vorteilhaft basischere Stoffe, wie Alkalihydroxyd, beigemischen.

Verwendet man statt Kohlenoxyd Kohlensäure, so treten im allgemeinen die höheren bzw. flüssigen Kohlenwasserstoffe zurück.

Beispiel 1.

Über mit reinem Kobaltoxyd oder Osmiumoxyd und etwas Ätznatron imprägnierten reinen Asbest wird bei 100 Atm. Druck und 300 bis 400° ein Gemisch von etwa zwei oder auch mehr Teilen reinem Kohlenoxyd und einem Teil reinem Wasserstoff übergeleitet. Es entstehen hierbei, meist unter Kohlenstoffabscheidung und Bildung gewisser Mengen von Wasser und Kohlensäure, neben Methan verschiedene höhere Kohlenwasserstoffe sowie Sauerstoffderivate von Kohlenwasserstoffen, die in einer kalten Vorlage verdichtet bzw. absorbiert werden. Hierbei scheidet sich in der Regel eine wässrige Lösung von Aldehyden u. dgl., sowie eine leichtere ölige Flüssigkeit ab, welche in der Hauptsache aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, die bis etwa 250° oder noch höher siedend. Man kann die Vorlage zweckmäßig unter gleichem Druck wie den Reaktionsraum halten und die Kondensation durch Tiefkühlung oder auch durch eine fraktionierte Abkühlung mit oder ohne Druckentspannung vornehmen.

Ist das angewandte Gasgemisch stickstoff-, ammoniak- oder schwefelhaltig, so können unter Umständen stickstoffhaltige oder schwefelhaltige organische Verbindungen mitentstehen.

Analog verfährt man bei Verwendung von Kohlensäure statt oder neben Kohlenoxyd.

Beispiel 2.

- 5 Ein geeigneter Träger, wie gebrannte Magnesia, Schwammstein, Diatomitstein u. dgl., wird mit Kaliumkarbonatlösung getränkt und getrocknet; hierauf bringt man die Masse in eine konzentrierte Zinknitratlösung, gießt ab,
10 trocknet und erhitzt. Über diese Kontaktmasse leitet man im Hochdruckapparat bei 120 Atm. und 360 bis 420° ein Gasgemisch, bestehend aus z. B. 62 Prozent CO, 28 Prozent H₂, 4 Prozent CO₂, 2 Prozent CH₄, 4 Prozent N₂. Es bilden sich in der Hauptsache
15 höhere Kohlenwasserstoffe sowie Kohlenwasserstoffderivate. Kohlenstoff wird in der Regel nicht oder nur in geringer Menge abgeschieden. Der größte Teil der zu verflüssigenden
20 bzw. absorbierbaren Produkte kann schon bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden werden, wobei das Restgas in der Regel noch einen Gehalt an Olefinen, wie Äthylen, Propylen, unter Umständen auch Athan usw., aufweist.
25 Die Analyse ergab z. B.:
- a) in der öligen Schicht hauptsächlich Kohlenwasserstoffe mit Siedepunkten von etwa 20° bis über 200°, und zwar etwa ungefähr zu $\frac{2}{3}$ gesättigten und zu $\frac{1}{3}$ olefinischen Charakters, wobei im einzelnen die Verhältnisse
30 stark schwanken können; daneben insbesondere gelöste organische Sauerstoffverbindungen verschiedener Art; durch besondere Reinigungs-

operationen kann man hieraus ein Produkt gewinnen, das erdölartigen Charakter hat; 35

b) in dem entstandenen bzw. vorgelegten Wasser einen schwankenden Gehalt organischer Verbindungen gesättigter oder auch ungesättigter Natur, bestehend je nach Umständen aus Alkoholen, Ketonen (wie Aceton), Aldehyden (wie Formaldehyd), Säuren (wie Essigsäure und höhere Homologe) und Kondensationsprodukten. 40

Im Falle, daß die verwendeten Gasgemische nicht genügend rein sind, sondern Spuren 45 hemmender Stoffe enthalten, ist es zweckmäßig, eine besondere Reinigung vorzunehmen, indem man z. B. der eigentlichen Kontaktmasse einen erwärmten Vorkontakt verschaltet. Das den Abscheidungsapparat verlassende 50 Restgas kann nach Korrektur seiner Zusammensetzung (z. B. Abscheidung von Kohlensäure, Zuführung von Wasserstoff usw.) von neuem für die Umsetzung verwendet werden. 55

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von flüssigen oder leicht zu verflüssigenden Kohlenwasserstoffen bzw. von Kohlenwasserstoff- 60 derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxyde des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen oder mit Gemischen beider in Gegenwart von Katalysatoren unter höhe- 65 ren Drucken behandelt.