



AUSGEBEN AM
4. DEZEMBER 1931

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 539 990

KLASSE 12^o GRUPPE 1

B 113041 IVa/120¹

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 26. November 1931

2372

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt a. M. *)

Verfahren zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserstoffe

Patentiert im Deutschen Reiche vom 1. März 1924 ab

Es wurde gefunden, daß man benzin- bzw. petroleumartige Gemische von flüssigen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn man auf ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Olefine, bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren einwirken läßt, die Sauerstoffverbindungen von Metallen, die unter den angewandten Arbeitsbedingungen nicht wesentlich zu Metall reduziert werden, enthalten.

Als Katalysatoren sind in erster Linie die reduktionsbeständigen Sauerstoffverbindungen der Schwermetalle geeignet, doch lassen sich, je nach den angewandten Arbeitsbedingungen, unter Umständen auch schwer reduzierbare Sauerstoffverbindungen anderer Metalle verwenden. Besonders zweckmäßig ist es, Gemische von verschiedenen Sauerstoffverbindungen zu nehmen, und man wählt dabei vorteilhaft solche von Metallen aus verschiedenen Gruppen des periodischen Systems bzw. von verschiedener Basizität. Auch zeigen sich solche Gemische vielfach besonders wirksam, die wenigstens eine Sauerstoffverbindung eines Schwermetalls enthalten, das verschiedene Oxydationsstufen bilden kann. Ferner können auch noch weitere Stoffe, z. B. auch Träger, oder untergeordnete Mengen von Metall zugegen sein. Ausgeschlossen sind Gemische, die neben den Sauerstoffverbindungen wesentliche Mengen ka-

talytisch wirksames Metall enthalten oder solche bei der Verwendung durch Reduktion liefern, sowie Katalysatoren, die Sauerstoffverbindungen der Eisen- und Platingruppe enthalten. Zu berücksichtigen ist, daß in Gegenwart mancher schwer reduzierbarer Oxyde viele für sich allein verhältnismäßig leicht reduzierbare Oxyde, wie diejenigen des Wismuts, Cadmiums, Bleies, Antimons usw., insbesondere wenn sie im Gemisch in geringerer Menge vorhanden sind, und wenn bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gearbeitet wird, nicht zu Metall reduziert werden.

Von den zu verwendenden Katalysatorkombinationen seien beispielsweise genannt: Zinkoxyd-Chromoxyd, Zinkoxyd-Manganoxyd, Vanadinoxyd-Manganoxyd, Wismutoxyd-Chromoxyd, Bleioxyd-Uranoxyd, Kaliumhydroxyd-Zinkoxyd-Chromoxyd und Tonerde-Zinkoxyd.

Dabei können Mischungsverhältnisse und Herstellungsart in der mannigfachsten Weise gewählt werden; doch ist es vielfach zweckmäßig, die Kontaktmassen bei niedrigerer Temperatur, beispielsweise in der Hydroxydform herzustellen, so daß sie beim Übergang auf die Arbeitstemperatur eine Formierung unter Wasseraustritt erfahren. Andererseits tritt eine solche Formierung unter Bildung sehr wirksamer Katalysatoren auch im Falle hoher Herstellungstemperatur z. B. auf dem Schmelz-

*) Von dem Patentsucher sind als die Erfinder angegeben worden:

Dr. Alwin Mittasch in Mannheim,
Dr. Karl Winkler und Dr. Wilhelm Urban in Ludwigshafen a. Rh.

wege ein, namentlich dann, wenn wenigstens das eine Oxyd beim Gebrauch in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeht; dies ist beispielsweise bei der Verwendung von geschmolzenen Chromaten, Wolframaten, Manganaten u. dgl. als Kontaktmasse der Fall.

Das Verfahren ermöglicht es, Gasgemische, die ungesättigte gasförmige Kohlenwasserstoffe, insbesondere Olefine, enthalten, wie z. B. Ölgas, Leuchtgas, Urgas u. dgl., mit guten Ausbeuten in Benzine und petroleumartige Produkte überzuführen. Dabei kann man entweder die Gasgemische unmittelbar verwenden oder aus ihnen zunächst die ungesättigten Anteile für sich gewinnen bzw. anreichern und danach die Hydrierung vornehmen. Die bei dem Verfahren zur Anwendung gelangenden Kontaktmassen haben zudem den besonderen Vorteil, daß sie nicht oder nur wenig empfindlich gegen Katalysatorgifte sind.

Neben dem Wasserstoff können auch andere Gase, wie Kohlenoxyd, sowie Wasserdampf zugegen sein.

Es ist zwar bekannt, in bestimmter Weise hergestellte Gasgemische, die arm an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, bei erhöhter Temperatur unter Drucken von 2 bis 25 at in Gegenwart von Wasserstoff in mehreren Stufen in flüssige Kohlenwasserstoffe überzuführen. Hierbei sind als Katalysatoren Metalle und Metallverbindungen, u. a. auch schwerreduzierbare Metalloxyde, genannt. Es heißt zwar, daß diese Katalysatoren gleichzeitig oder getrennt verwendet werden können, zuvor ist jedoch ausdrücklich erwähnt, daß in den einzelnen Stufen verschiedene Katalysatoren, in der Hauptsache aber reduzierte Metalle verwendet werden sollen. Hiervon ist die vorliegende Arbeitsweise sehr verschieden. Sofern hier olefinreiche Gasgemische zur Anwendung gelangen, liegt der Unterschied schon in der Wahl der Ausgangsstoffe. Grundsätzlich unterscheidet sich aber das vorliegende Verfahren dadurch, daß hier die Reaktion in einer einzigen Arbeitsstufe in Gegenwart ein und desselben Katalysators vorgenommen wird. Dieser soll auch keine wesentlichen Mengen katalytisch wirksamer Metalle oder solche unter den Arbeitsbedingungen liefernder Metallverbindungen enthalten, während im Verlauf des bekannten Verfahrens zur Hauptsache Metalle verwendet werden. Sofern bei dem vorliegenden Verfahren an ungesättigten Kohlenwasserstoffen arme Gase zur Anwendung kommen, liegt noch ein weiterer Unterschied darin, daß ein Mindestdruck von 30 at verwendet werden muß. Die Vorteile, die dem vorliegenden Verfahren zukommen, liegen demnach in der Vereinfachung bei der Ausführung in einem Arbeitsgang, ferner in der Verwendung von Katalysatoren, die keine zu Koksbildung Anlaß gebenden Metalle

enthalten und daher sehr wirksam sind, so daß bei Anwendung hoher Drucke mit technischem Erfolg an ungesättigten Kohlenwasserstoffen arme Gasgemische verwendet werden können.

Beispiel 1

Über eine Kontaktmasse, die aus reinem gekörntem Zinkoxyd besteht, wird bei 300 bis 400° und einem Druck von 30 bis 100 at ein Gasgemisch geleitet, das aus 35% Äthylen, 60% Wasserstoff, 4% Methan und 1% Stickstoff besteht. Es bestehen reichliche Mengen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Hauptanteil zwischen 30 und 80° siedet. Je nach Temperatur, Druck, Überleitungsgeschwindigkeit, Gasgemischungsverhältnis und Kontaktmasse können verschiedenartige Produkte entstehen.

Katalysatoren, die wesentliche Mengen von Kupfer, Nickel o. dgl. katalytisch wirkenden Metallen enthalten, liefern unter den angewandten Bedingungen Äthan.

Beispiel 2

Ein Kokereigas mit etwa 8% ungesättigten Kohlenwasserstoffen, 50 bis 55% Wasserstoff, 3 bis 4% Kohlenoxyd, 30 bis 35% gesättigten Kohlenwasserstoffen (Methan und Homologen) und 3 bis 5% Stickstoff wird unter 40 at Druck bei 450° über einen Zinkoxyd, Chromoxyd und Manganoxyd enthaltenden Katalysator geleitet. Das den Ofen verlassende Gas wird unter Druck gekühlt, wobei sich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen von einer dem russischen Petroleum ähnlichen Zusammensetzung abscheidet. Dieses Kohlenwasserstoffgemisch stellt nach der Destillation und Raffination einen hochwertigen Motorbrennstoff dar, der sich infolge seines hohen Gehalts an aromatischen Verbindungen durch besondere Klopf- festigkeit auszeichnet.

Man kann vorteilhaft auch so arbeiten, daß man das Kokereigas zunächst zwecks Gewinnung von Wasserstoff nach dem Linde-Verfahren zerlegt und die an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stark angereicherte Fraktion sodann in der oben beschriebenen Weise behandelt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur katalytischen Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Wasserstoff auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder solche enthaltende Gasgemische bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur unter Verwendung von solchen Metallsauerstoffverbindungen als Katalysatoren, die bei den angewandten Arbeitsbedingungen nicht oder nicht wesentlich zu Metall reduziert werden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in einem einstufigen Arbeitsgang unter aus-

5 schließlicher Verwendung solcher kataly-
tisch wirkender, unter den Arbeitsbedin-
gungen nicht oder nicht wesentlich zu Metall
reduzierbarer Metallsauerstoffverbindungen,
denen jedenfalls wesentliche Mengen kataly-
tisch wirksamer Metalle oder solche unter

den Arbeitsbedingungen liefernder Metall-
verbindungen nicht beigemischt sein dürfen,
durchführt und außerdem bei Verarbeitung
von an ungesättigten Kohlenwasserstoffen 10
armen Gasgemischen einen Mindestdruck
von 30 at anwendet.