



AUSGEGEBEN AM  
10. DEZEMBER 1929

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 487 379

KLASSE 12<sup>o</sup> GRUPPE 1

I 28067 IVa/12<sup>o</sup>1

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 21. November 1929

2931

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

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 11. Mai 1926 ab

Es wurde gefunden, daß man Kohlenwasserstoffe, vorwiegend flüssiger Art, evtl. neben gasförmigen und festen, gewinnen kann, wenn man Metallcarbonyle, wie Eisen-, Kobalt-, Nickel- oder Molybdän-carbonyl, in Gegenwart einer ausreichenden Wasserstoffmenge so hoch erhitzt, daß eine Spaltung des Carbonyls unter Abscheidung des Metalls stattfindet. Die Carbonyle werden, zweckmäßig in Dampfform, mit Wasserstoff gemischt und z. B. durch einen erhitzten Raum geleitet. Das sich meistens in sehr feiner Verteilung abscheidende Metall wird in Staubkammern, durch Filter, elektrische Niederschlagseinrichtungen oder ähnliche Mittel von dem Gas getrennt. Aus letzterem werden durch Kühlung, gegebenenfalls unter Druck, durch Adsorptionsmittel, wie aktive Kieselsäure, oder durch Waschung mit geeigneten Lösungsmitteln die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und evtl. auch feste Kohlenwasserstoffe ausgeschieden. Sofern Kohlenwasserstoffe von höherem Siedepunkt entstehen, findet sich ein Teil derselben u. U. an dem durch Zersetzung des Carbonyls entstandenen Metallpulver adsorbiert und kann durch Erhitzen, Evakuieren oder Extrahieren daraus gewonnen werden.

Statt einzelner Carbonyle kann man auch Gemische verschiedener Carbonyle unterein-

ander oder mit anderen die Kohlenwasserstoffbildung fördernden Stoffen und an Stelle von Wasserstoff auch Wasserstoff enthaltende Gase, insbesondere kohlenoxydhaltige, wie Wassergas oder Wasserdampf bzw. solchen enthaltende Gemische, verwenden. Auch ein Zusatz von katalytisch wirkenden Gasen oder Dämpfen, wie Ammoniak, kann vorteilhaft sein.

Die Temperatur ist je nach Art des verwendeten Carbonyls und der Kohlenwasserstoffe, die man als Hauptprodukt zu erhalten wünscht, höher oder tiefer zu wählen; auch kann es zweckmäßig sein, die Zersetzung bei vermindertem oder erhöhtem Druck vorzunehmen. Schließlich läßt sich die Kohlenwasserstoffbildung auch durch die Wahl des Verhältnisses von Carbonyldampf zu Wasserstoff und evtl. Kohlenoxyd beeinflussen.

Das abgeschiedene Metall kann entweder von neuem in Carbonyl übergeführt oder zu anderen Zwecken verwendet werden.

Es ist bekannt, Öle, Fette u. dgl. zu hydrieren durch Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von geringen Mengen Nickelcarbonyl unter solchen Bedingungen, daß eine Zersetzung des Nickelcarbonyls eintritt; im vorliegenden Falle handelt es sich jedoch nicht um die Hydrierung schon fertig vorliegender organischer Verbindungen, sondern

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

Dr. Carl Müller in Mannheim,

Dr.-Ing. Leo Schlecht und Dr.-Ing. Walter Schubardt in Ludwigshafen a. Rh.

fw

darum, Kohlenwasserstoffe durch Zersetzung von Metallcarbonylen in Gegenwart ausreichender Mengen von Wasserstoff aus Kohlenoxyd aufzubauen.

5 Das vorliegende Verfahren besitzt den Vorzug, daß die aus den Carbonylen entstehenden Metalle wegen ihrer feinen Verteilung katalytisch besonders wirksam sind und bei ihm dauernd neuer Katalysator nachgeliefert  
10 wird, so daß sich eine sorgfältige und kostspielige Reinigung der Gase erübrigt, wie sie beim Arbeiten mit den bisher benutzten Kontaktmassen zur Vermeidung der Vergiftung dieser unbedingt erforderlich ist.

#### 15 Beispiel 1

In einen von außen auf 240° geheizten Schachtofen wird von oben Eisencarbonyldampf und Wasserstoff im Verhältnis von  
20 1 kg Carbonyl zu 400 Liter Wasserstoff eingeführt. Das entstehende feine Eisenpulver wird in Staubkammern abgeschieden und das abziehende Gas durch eine Schicht von aktiver Kieselsäure von den darin enthaltenen Kohlenwasserstoffen befreit. Die letzteren werden  
25 aus der Kieselsäure durch Wasserdampf ausgetrieben und kondensiert. Man erhält auf diese Weise aus 1 cbm Reaktionsgemisch ca. 13 ccm einer zwischen 35 und 110° siedenden  
30 Flüssigkeit, die vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen besteht, und zwar zu etwa 65 % aus Pentan und Hexan, zu etwa 35 % aus Heptan und Oktan neben geringen Mengen sauerstoffhaltiger Produkte, wie Alkoholen und  
35 Aldehyden. Aus 100 kg des hierbei anfallenden Eisenpulvers lassen sich durch Erhitzen noch ca. 300 ccm schwerer flüchtiger Kohlenwasserstoffe gewinnen.

#### 40 Beispiel 2

Ein Gemisch von gleichen Teilen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf wird bei 260° über ein Gemisch aus 5 Teilen Kieselgel mit 1 Teil Kobaltricarbonyl geleitet. Mit  
45 tels aktiver Kieselsäure lassen sich aus dem abziehenden Reaktionsgemisch pro cbm 10 ccm einer zwischen 40 und 110° siedenden brennbaren Flüssigkeit isolieren, die vorwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen  
50 (Hexan und Heptan) besteht.

#### Beispiel 3

1 cbm eines Gemisches von gleichen Teilen Kohlenoxyd und Wasserstoff, dem 5 Vo-

lumenprozent Ammoniak beigemischt sind, gibt beim Überleiten über ein auf 280° erhitztes Gemisch von 8 Teilen Kieselgel und 1 Teil Kobaltricarbonyl etwa 7 ccm eines hellgelben, vorwiegend Heptan und Oktan enthaltenden Öles.

#### Beispiel 4

Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff wird bei 270° mit einer Geschwindigkeit von 20 Literstunden über 300 ccm eines Gemisches von 5 Teilen Kieselgel mit einem Teil  
65 Kobaltricarbonyl geleitet. Man erhält aus 1 cbm Gasgemisch nach einmaligem Überleiten durch Tiefkühlung 26,5 ccm eines bei Zimmertemperatur flüssigen Kondensats, vorwiegend aus Pentan, Hexan und Oktan bestehend. Das Abgas enthält weiterhin noch etwa 1,5 % Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie 7,5 % Kohlensäure.

#### Beispiel 5

Gleiche Teile Kohlenoxyd und Wasserstoff werden bei 280° über ein Gemisch geleitet, das aus gleichen Gewichtsteilen Kobaltricarbonyl und Kieselgel besteht und das durch Benetzen mit stark verdünnter Natronlauge  
80 schwach alkalisch gemacht ist. 1 cbm Gas ergibt etwa 11 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe neben 0,2 % leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen und ca. 2 % Methan. Durch Kreislaufführung des Gasgemisches läßt sich  
85 die Ausbeute bedeutend erhöhen, wobei man zweckmäßig das Carbonyl in bekannter Weise kontinuierlich zuführt und das gebildete Metall aus dem Reaktionsraum entfernt, wenn seine katalytische Wirksamkeit nachläßt.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Metallcarbonyle für sich oder  
95 im Gemisch miteinander oder mit anderen Stoffen, insbesondere solchen, die die Kohlenwasserstoffbildung günstig beeinflussen, in Gegenwart einer ausreichenden Menge Wasserstoff oder solchen enthaltender Gase oder Wasserdampf, gegebenenfalls unter Zusatz katalytisch wirkender Gase oder Dämpfe, über die Spaltungstemperatur der Carbonyle erhitzt.

2. Ausführungsform des Verfahrens gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Gase verwendet, welche neben Wasserstoff Kohlenoxyd enthalten.