

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
10. FEBRUAR 1939

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

1745

№ 671 606

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰⁵

B 121376 IVd/12^o

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main*)

Verfahren zur Darstellung wertvoller organischer Verbindungen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 21. August 1925 ab

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 26. Januar 1939

Man hat schon vorgeschlagen, auf Kohlearten, Mineralöl, Teere u. dgl. Wasserstoff und wasserstoffhaltige Gase, wie Wassergas, bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Abwesenheit oder in Gegenwart von Katalysatoren einwirken zu lassen; wobei die Ausgangsstoffe zum Teil oder ganz in wertvolle flüssige Produkte übergeführt werden.

Es wurde nun gefunden, daß man die genannten Ausgangsstoffe in wertvolle, zum großen Teil niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe und andere organische Verbindungen überführen kann, wenn man auf sie Gase, die Wasserstoff und Kohlenoxyde enthalten, unter Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart methanolbildender Katalysatoren einwirken läßt. Als solche kommen beispielsweise Katalysatoren in Betracht, die eines oder mehrere der folgenden Elemente bzw. Verbindungen enthalten. Verbindungen von Metallen, die schwer reduzierbare Oxyde bilden, mit Ausnahme von Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle für sich, Bor, Titan oder deren Verbindungen sowie Vanadin, Niob, Tantal, Mangan oder deren Legierungen und Verbindungen, insbesondere Nitride, Carbide usw., ferner Verbindungen des Eisens,

die unter den Arbeitsbedingungen nicht zu Metall reduziert werden, gegebenenfalls mit Zusatz von Alkali und Erdalkali. Geeignete Katalysatorgemische sind beispielsweise solche, die einerseits Alkaliverbindungen, andererseits Oxyde anderer Metalle, ferner solche, die zwei oder mehrere metallische Elemente, deren Oxyde leicht reduzierbar sind, enthalten. Geeignete Katalysatorgemische sind auch solche, die Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd zusammen mit schwer reduzierbaren Sauerstoffverbindungen von mindestens zwei Metallen der 3. bis 8. Gruppe enthalten; ferner Gemische von hydrierend und hydratisierend wirkenden Katalysatoren mit überwiegender hydratisierender Wirkung.

Als Ausgangsstoffe eignen sich die verschiedensten Kohlen, z. B. Steinkohlen, Braunkohlen, außerdem Torf, Holz und ähnliche Stoffe, sowie andere feste Kohlenstoff enthaltende Materialien tierischer und pflanzlicher Herkunft sowie ihre Destillations- und Extraktionsprodukte, wie Teere, deren Bestandteile und Destillationsrückstände. Es lassen sich auch mit Erfolg behandeln Roherdöle jeder Herkunft und deren Rückstände, Bitumina, Schieferöle, Erdwaxse, Erdpeche (Asphalte)

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

Dr. Carl Krauch in Ludwigshafen, Rhein, und Dr. Mathias Pier in Heidelberg.

u. dgl. sowie daraus gewonnene Produkte, außerdem Harze jeder Art, z. B. pflanzlicher Herkunft, aber auch Substanzen, die an der Luft oder unter dem Einfluß chemischer Agentien durch Verharzen entstanden sind.

Diese Stoffe können auch mit Wasserstoff allein oder kohlenoxydhaltigen Gemischen vorhydriert und dann der Behandlung mit Katalysatoren der erwähnten Art ausgesetzt werden. Die Katalysatoren werden zweckmäßig in einem Raume fest angeordnet, durch den der zu hydrierende Ausgangsstoff im Gas- oder fein verteilten Zustand zusammen mit dem Kohlenoxyde enthaltenden Wasserstoff geleitet werden. Als spezielle Katalysatoren seien u. a. genannt: Titansäure und Zinkoxyd. Die Apparateile sind in bekannter Weise gegen die Wirkung des Kohlenoxyds zu schützen. Bei stärkerem Schwefelgehalt der Ausgangsstoffe ist diesem Umstand durch geeignete Auswahl des Materials Rechnung zu tragen. Man kann auf diese Weise nicht nur Benzine und sonstige Kohlenwasserstoffe, sondern daneben auch Methanol und höhere sauerstoffhaltige organische Verbindungen erhalten.

Die gewonnenen Produkte eignen sich vorzüglich zum Betrieb von Explosionsmotoren und zeigen hierbei nicht die Eigenschaft des Klopfens, auch wenn sie diese vor der Behandlung besaßen.

Es sind zwar schon Versuche beschrieben, bei denen Braunkohle unter Druck mit Kohlenoxyd-Wasserstoff- und Kohlenoxyd-Wasserdampf-Gemischen behandelt wird. Hierbei wurde aber nur ein kleiner Teil der Braunkohle in ätherlösliche Produkte übergeführt. Hiervon unterscheidet sich das vorliegende Verfahren sehr wesentlich. Hier sollen Kohlearten, Teere, Mineralöle u. dgl. mit Gasen, die Wasserstoff und Kohlenoxyd enthalten, oder unter Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart methanobildender Katalysatoren behandelt werden. Es werden also hier im Gegensatz zu der beschriebenen Arbeitsweise bestimmte Katalysatoren verwendet. Diese führen zu der überraschenden Wirkung, daß die Umwandlung der Kohle usw. glatter verläuft und nicht nur ein kleiner Teil der Ausgangsstoffe in wertvolle Produkte übergeführt wird, sondern diese weitgehend in eine Flüssigkeit übergehen, die aus Benzinen und höher-siedenden Produkten von Schmierölcharakter besteht. Es handelt sich im vorliegenden Falle auch keinesfalls um eine Kombination der bekannten Kohlehydrierung mit der ebenfalls bekannten Methanolsynthese, da nicht vorauszu-sehen war, daß die Anwesenheit von methanobildenden Katalysatoren die Umwandlung von Kohlearten usw. in wertvolle, insbesondere niedrigsiedende Produkte durch Einwirkung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen weit-

gehend fördert. Das Verfahren hat noch den Vorzug, daß hier ein billiges Hydriermittel, z. B. Wassergas, verwendet wird.

Die Verwendung von Molybdän, Wolfram oder Chrom oder deren Verbindungen als Katalysatoren wird hier nicht beansprucht.

Es war ferner bekannt, bei Spaltverfahren, die mit oder ohne Druck ausgeführt werden, Wasserstoff, Erdgas, Kohlensäure, Luft oder Rauchgase in Gegenwart von Katalysatoren zu verwenden. Die Verwendung von Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff, z. B. von Wassergas, ist hierbei nicht beschrieben und besitzt beim Arbeiten in Gegenwart methanobildender Katalysatoren den Vorteil, daß größere Mengen an wertvollen, insbesondere niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen erhalten werden.

Beispiel 1

Braunkohlenteerdämpfe werden zusammen mit einem Gasgemisch von 10% Kohlenoxyd und 90% Wasserstoff unter 200 Atm. Druck und bei etwa 450° über einen Katalysator geleitet, der aus Zinkoxyd besteht. Man erhält beim Abkühlen ein Produkt, das aus geringen Mengen Methylalkohol und höheren Alkoholen und im übrigen aus Kohlenwasserstoffen mit etwa 30% Benzingeht besteht. Die höher-siedenden Produkte haben keinen pechartigen Charakter mehr und können auf Schmieröle u. dgl. verarbeitet oder einer erneuten Behandlung wie oben zur weiteren Überführung in Methanol und Benzin übergeführt werden. Das Hydriergas wird im Kreislauf unter Ersatz des verbrauchten Anteils durch Frischgas umgepumpt.

Beispiel 2

Braunkohle wird mit Rückständen aus deutschem Erdöl, die keine unter 325° siedenden Produkte enthalten, als Anreibemittel im Verhältnis 1 : 1 zu einer Paste angerieben und in einem mit Rührer versehenen Hochdruckbehälter, der auf 440 bis 460° geheizt ist, mit Wassergas von 200 at Druck in innige Berührung gebracht. Die heißen Teile der Apparatur einschließlich des Rührers bestehen aus einem Spezialstahl, z. B. V₂A-Stahl, oder sind mit solchen Metallen, wie z. B. Kupfer, Aluminium, überzogen, die eine Zersetzung des Kohlenoxyds bzw. eine Bildung von Methan aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht herbeiführen. An dem Rührer und in dem freien Raum des Hochdruckgefäßes ist ein Zinkoxyd enthaltender Katalysator gitterförmig angeordnet. Die abziehenden, mit Öldämpfen und sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen beladenen Gase werden unter Druck durch einen Kühler geleitet. Das kondensierte flüssige Produkt enthält nach Ab-

trennung von dem größtenteils unverändert gebliebenen Anreibmittel etwa 10 % Methanol und höhere Alkohole und etwa 90 % flüssige Kohlenwasserstoffe. Die einzelnen Bestandteile können voneinander getrennt werden, und zwar wird diese Trennung zweckmäßig durch fraktionierte Kondensation in der Hochdruck-apparatur selbst bewirkt.

In ganz entsprechender Weise können andere feste kohlenstoffhaltige Ausgangsstoffe, wie Torf oder Holz, verarbeitet werden. Auch Asphalt kann z. B. der Kohle als Anpaßmittel zugesetzt werden, wobei dann so gearbeitet wird, daß der Asphalt in ein wertvolles Öl umgewandelt wird.

Beim Arbeiten mit Wassergas ohne die Anwendung methanolbildender Katalysatoren erhält man vielmehr pech- und asphaltartige Produkte aus den Ausgangsstoffen. Die Bildung der zu gewinnenden Produkte erfolgt langsamer und unvollständiger. Ferner erhält man dann auch nicht die wertvollen sauerstoff-

haltigen Stoffe, wie Methanol und höhere Alkohole. Außerdem findet beim Arbeiten mit Wassergas ohne die methanolbildenden Katalysatoren eine Anreicherung an Oxyden des Kohlenstoffs statt, was die Reaktion ebenfalls nachteilig beeinträchtigt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung wertvoller organischer Verbindungen aus Kohle, Teeren, Mineralölen, Harzen u. dgl. durch Behandeln derselben mit Gemischen von Wasserstoff und Kohlenoxyden, z. B. mit Wassergas, unter Druck und bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß methanolbildende Katalysatoren mit Ausnahme von Verbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle für sich sowie von Molybdän, Wolfram und Chrom und deren Verbindungen verwendet werden.