

### Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° und darüber sauerstoffhaltige Verbindungen wie Methanol und Synthol erzeugen kann. Bekannt sind ferner Versuche, bei welchen an Eisenkontakten, die durch Zersetzung von Eisennitrat hergestellt wurden, bei 10 bis 15 Atmosphären Produkte erhalten wurden, die z.T. aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, z.T. aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Schließlich ist bekannt, daß man auch an Eisenkontakten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck Kohlenwasserstoffe erhält. Nach den bisherigen Angaben der Literatur können mit Eisenkontakten bei Atmosphärendruck Gesamtausbeuten an aliphatischen Kohlenwasserstoffen von etwa 30 - 35 g je obm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch erhalten werden, und zwar während eines Zeitraumes von etwa 8 Tagen, während nach dieser Zeit die Katalysatoren noch weniger liefern. Die Ausbeuten, welche an Fällungskontakten und an Zersetzungskontakten erhalten wurden, waren ungefähr gleich (Brennstoffchemie, Band 16, Seite 2 (1935)). Über bessere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen beim Arbeiten unter höheren als Atmosphärendruck finden sich keine Angaben in der Literatur (Brennstoffchemie, Band 8, Seite 167 (1927)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten während langer Betriebsperioden beim Arbeiten unter Druck auch mit Eisenkontakten erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320°, durch Fällung hergestellte Kontakte und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden.

Verwendet man beispielsweise Eisenkontakte mit einem Verhältnis von Eisen : Kupfer = 4 : 1, die durch Fällung aus Eisenchlorid, Eisennitrat oder anderen geeigneten Eisensalzlösungen hergestellt sein müssen und leitet darüber beispielsweise bei einem Druck von 15 Atmosphären Wassergas ( $\text{CO} : \text{H}_2 \approx \text{ca. } 1 : 1$ ), dann wird eine Ausbeute an festen, flüssigen und leicht

verflüssigbaren aliphatischen Kohlenwasserstoffen von reichlich 100 g je cbm Gas erhalten, wobei noch nach Monaten keine Abnahme der Leistungsfähigkeit der Kontakte beobachtet wird. Verwendet man ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 3 : 2, dann werden 130 - 150 g Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas erhalten, während noch etwas kohlenoxydreichere Gasgemische, wie Gase mit 2 CO : 1 H<sub>2</sub> noch etwas höhere Ausbeuten erbringen. Wird jedoch das bisher als am besten angesehene Gasgemisch mit Kohlenoxyd : Wasserstoff = 1 : 2 (Mischgas) unter den beschriebenen Bedingungen verwendet, dann wurde nur eine Ausbeute von maximal 70 g festgestellt.

Die Kombination Eisenfüllungskontakt, erhöhter Druck, kohlenoxydreiches Gas und verhältnismäßig niedrige Temperatur brachte um ein Vielfaches höhere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen, während Betriebsperioden, die um ein Vielfaches größer sind, als bisher bei Eisenkontakten bekannt war. Im Gegensatz zur bisherigen Anschauung ergeben somit auf Grund vorliegender Erfindung aus Eisen hergestellte Kontakte mindestens ebenso wirtschaftliche Ausbeute, an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Kobalt-Thorium-Kontakte.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, abgesehen von den hohen Ausbeuten und der langen unverminderten Wirksamkeit der Kontakte, der Umstand, daß es nunmehr möglich ist, relativ teure Kontaktmaterialien wie Kobalt und Thorium zu vermeiden.

Außer dem im Beispiel genannten Eisen-Kupfer-Kontakt können auch Füllungskontakte verwendet werden, die nur aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen, ferner solche die außer Eisen oder Eisen und Kupfer noch beispielsweise Manganverbindungen oder Verdünnungsmittel wie beispielsweise Kieselgur enthalten. Derartige Zusätze erhöhen u.U. die Aktivität oder die Lebensdauer der Katalysatoren. Der die Kohlenoxydhydrierung bewirkende Bestandteil ist aber auf Grund der vorliegenden Erfindung das Eisen.

Für die Aktivität des Kontaktes ist ferner sein Gehalt an Alkali von Bedeutung. Je nach dem beabsichtigten Sonderzweck des Katalysators wählt man den Alkaligehalt verschieden hoch. Beabsichtigt man vornehmlich flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen, dann setzt man dem Eisenkontakt zweckmäßig nur wenige zehntel Prozente an Alkali, beispielsweise  $1/4\%$  K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

zu. Derartige Katalysatoren zeichnen sich unter den angegebenen Arbeitsbedingungen des vorliegenden Verfahrens durch besonders hohe Lebensdauer aus. Ein Zusatz größerer Mengen an Alkali begünstigt andererseits die Bildung von bei Zimmertemperatur festen Paraffinkohlenwasserstoffen. Bei Kontakten, die durch Fällung mit Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat hergestellt wurden, kann der gewünschte Alkaligehalt durch unvollständiges Waschen des von der Mutterlauge befreiten Niederschlages erreicht werden. Unter Umständen aber wird es, um über den Alkaligehalt des Kontaktes genau Bescheid zu wissen, zweckmäßig sein, ihn zunächst möglichst vollständig durch Waschen bzw. Extraktion vom Alkali zu befreien und dann die gewünschten Mengen an Alkali zuzusetzen.

Weiterhin hat sich ergeben, daß es für gute Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen von Vorteil ist, die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional dem Arbeitsdruck zu erhöhen, also bei 20 Atmosphären eine doppelt so große Aufenthaltsdauer dem Gas am Kontakt zur Verfügung zu stellen wie bei 10 Atmosphären.

Will man die bei den Umsetzungen auftretende Reaktionswärme durch Wasserkühlung abführen, dann ist es u.U. vorteilhaft, bei einem Druck zu arbeiten, der gleich ist dem Druck des Wasserraumes, also z.B. bei 260° bei 50 Atmosphären usw., weil dann die Kontaktkammern weder von außen noch von innen drückbeansprucht sind.

#### Ausführungsbeispiel 1.

Eisen-2-chlorid und Kupfer-2-chlorid (Eisen : Kupfer = 4 : 1) werden in Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge an Natriumcarbonat heiß gefällt. Der Kontakt wird abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 1/8 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet und gekörnt oder gepreßt oder auf Trägern in den Reaktionsraum, z.B. ein Druckrohr, gefüllt. Zunächst wird zur Formierung des Kontaktes bei 240° beispielsweise ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 1 : 2 bei Atmosphärendruck über den Kontakt geleitet. Die infolge der Umsetzungen eintretende Kontraktion steigt während drei Tagen langsam auf 30 %. Nun wird auf Druck umgestellt und beispielsweise bei 15 Atmosphären und 260° mit einem Gasgemisch gearbeitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, und zwar werden über je 10 g Eisen 4 Liter Gas (bezogen auf Atmosphärendruck) je Stunde geleitet.

Die Kontraktion steigt auf 50 %. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen betragen 130 bis 150 g je cbm Gas. 80 - 90 g bestehen aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein druckfestes erwärmtes Sammelgefäß ablaufen, etwa 50 g je cbm bestehen aus leicht flüchtigem Benzin, das in Dampfform mit dem Abgas weggetragen wird und mit Hilfe von aktiver Kohle oder auf andere Weise gewonnen werden kann, während der Rest der gebildeten Kohlenwasserstoffe Gasol ist. Die Aktivität des Kontaktes bleibt bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur, z.B. in 4 Wochen um 5°, monatelang in der gleichen Höhe erhalten.

#### Ausführungsbeispiel 2.

Der Eisenkatalysator wird aus einer wässrigen Eisen-nitratlösung durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt. Der Niederschlag wird bis zur Alkalifreiheit gewaschen und hierauf mit 1 %  $K_2CO_3$  versetzt und getrocknet. Vor der Inbetriebnahme unter Druck wird der Katalysator durch 24 Stunden bei 1/10 Atm. mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 1) bei 325° formiert. Hierauf wird der Kontakt mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 2) (4 Liter je 10 g Fe und Stunde) bei einem Druck von 2 15 Atmosphären und einer Temperatur von 230° in Betrieb genommen. Es entstehen 150 g feste, flüssige und leicht verflüssigbare Kohlenwasserstoffe, von denen 2/3 bei Zimmertemperatur fest sind. Die Reaktionstemperatur kann durch etwa 4 Wochen konstant gehalten werden und muss dann zur Konstanthaltung des Umsatzes allmählich erhöht werden.

#### Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an alkalisierten Eisenkatalysatoren, ~~das~~ dadurch gekennzeichnet, daß Wassergas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über alkalisierte Eisenkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei beliebigen Drucken und Temperaturen oberhalb 200° aber

unterhalb 500° vorbehandelt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.), dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird wie der der Arbeitstemperatur entsprechende Wasserdampfsättigungsdruck.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-  
GESELLSCHAFT M.B.H.

2



Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten

zum Briefe an die Studien- und Verwertungsgesellschaft vom 31. Januar 1945

Hiergegen ist anzuführen, dass die R.P. 536 294 auf 3. Zeile 13-15 erwähnt, dass mit Hilfe von Eisenkatalysatoren beliebige CO-H-Gasgemische umgesetzt werden können. Die gleiche ist aus der R.P. 535 950 ersichtlich (siehe 3. Zeile 11-13).

Als Schutzmaßnahme wurde durch mich der letzte Anspruch 4, in welchem eine entsprechende Formulierung mit Alkali-carbonat beansprucht wird. Gegenüber dem letzten auch aus den Ansprüchen 5-7 patentprocedural Merkmale hergeleitet werden.

In allen diesen Fällen ergab sich jedoch nur ein sehr beschränkter Schutzbereich, sodass der Schutz nicht eine nach dem Stand der bestehenden Patentgesetze mitteilen zu wollen, auf welchen Gegenstand der Schutz ausnahmslos ausgedehnt werden soll. (Alkali-Verfahren, D. 1. 1945)

Was bester es für zweckmäßige Ansehen eines der Angehörigen des Patentamtes, eine Prüfung vorzunehmen, bezügl. des Inhaltes und damit zu tun, das betreffende Material nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

*[Handwritten signature]*

- Anlage 1 R.P. 534 536
- " " 535 950
- R.P. 536 294
- Erstausgabe D.

An das

Patentamt

Postfach 117, A. 1. SW. 61

Berlin-Mitte Nr. 27-103

Betr.: Anmeldung St. 56 470 WA/12 0

Zur Erledigung des am 29. September 1939 in Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung erfolgten Prüfungsbeschlusses wird an Sie als vere

trägt dem 20. April 1940

gebeten, die in der derzeitigen Personennamenliste noch nicht möglich war, die mit dem beschriebenen Vorstandsmitgliedungen eingehend durchzusehen.

Wir merken uns die neuen Erledigungsfrist des 6. April 1940 vor und nehmen dessen die Bewilligung an, falls wir keine weitere Nachricht erhalten.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.B.H.

*Handwritten signature*

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/12 o

Zur Erledigung des am 29. September 1939 in  
Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ergangenen  
Prüfungsbescheides wird um eine weitere

Frist von d r e i Monaten  
gebeten, da es bei der derzeitigen Personalmangel noch  
nicht möglich war, die entgegengehaltenen Vorveröffent-  
lichungen eingehend durchzuarbeiten.

Wir merken uns als neuen Erledigungstermin  
den 6. April 1940 vor und nehmen diesen als bewilligt  
an, falls wir keine weitere Nachricht erhalten.

Studien- und Verwertungsgesellschaft  
m.b.H.