



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT.  
PATENTSCHRIFT N<sup>R</sup>. 119038.

DR. FRANZ FISCHER UND DR. ING. HANS TROPSCH IN MÜLHEIM-RUHR.

Verfahren zur Darstellung von Paraffinkohlenwasserstoffen.

Angemeldet am 18. März 1926; Priorität der Anmeldung im Deutschen Reich vom 21. Juli 1925 beansprucht.  
Beginn der Patentdauer: 15. April 1930.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Darstellung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe durch Umsetzung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren.

Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß die Reaktion bei Atmosphärendruck, 5 Unterdruck oder Überdruck bis zu 2 Atm. und bei Temperaturen, die niedriger sind als diejenigen, welche unter sonst gleichen Bedingungen lediglich zur Bildung von Methan führen, zweckmäßig etwa 225—325°, durchgeführt wird, worauf die Abscheidung der gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch in an sich bekannter Weise erfolgt.

Man hat zwar schon vorgeschlagen, höhere Kohlenwasserstoffe aus Oxyden des Kohlenstoffs und 10 Wasserstoffs mittels Kontaktsubstanzen herzustellen; bei dieser Gruppe von katalytischen Verfahren werden indessen höhere Drücke von mindestens 5 Atm. bis hinauf zu 100 Atm. angewandt. Demgegenüber kommt es beim vorliegenden Verfahren darauf an, bei gewöhnlichem, vermindertem oder wenig erhöhtem Druck (bis zu 2 Atm.) zu arbeiten.

Eine andere Gruppe von bekannten Verfahren arbeitet zwar auch bei gewöhnlichem oder wenig 15 erhöhtem Druck und unter ähnlichen Temperaturbedingungen, doch handelt es sich bei einem Teil dieser Verfahren aber nur um die Gewinnung von reinem Methan, bei einem andern Teil um die Darstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen, wie Formaldehyd und Methylalkohol. Die Bildung solcher sauerstoffhaltiger Verbindungen in praktisch in Betracht kommenden Mengen konnte bisher von keiner Seite 20 experimentell bestätigt werden und beruht offenbar auf Beobachtungsfehlern, da erfahrungsgemäß die Bildung solcher Verbindungen von der Anwendung höherer Drücke abhängig ist. Bei gewöhnlichem Druck entstehen, wie eigene Untersuchungen ergeben haben, neben Kohlenwasserstoffen nur ganz geringe, technisch nicht in Frage kommende Mengen Sauerstoffverbindungen. Jenen bekannten Verfahren, die bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck arbeiten, gegenüber ist für das vorliegende wesentlich die Feststellung, daß man überhaupt bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck höhere Kohlenwasser- 25 stoffe erhalten kann.

Zur Ausführung des Verfahrens gemäß der Erfindung sind solche Katalysatoren anwendbar, die auch zur Bildung von Methan geeignet sind. Die anzuwendende Temperatur richtet sich nach der Art des angewandten Katalysators; so kann man bei Anwendung von Kobalt niedrigere Temperaturen anwenden als bei Eisen, während reines Nickel auch bei den niedrigsten Temperaturen, bei denen es noch 30 wirksam ist, nur Methan gibt. Soweit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug ist, kann man durch verstärkte Aktivierung des Katalysators eine Beschleunigung herbeiführen. Zur Abscheidung der entstehenden höheren Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch kommen alle bekannten Abscheidungs- methoden in Betracht, die es ermöglichen, gas- bzw. dampfförmige Kohlenwasserstoffe aus Gasgemischen der in Rede stehenden Art abzuscheiden, wie z. B. mit Hilfe von Waschölen, festen Adsorptionsmitteln, 35 wie Silica Gel, aktive Kohle u. dgl., ferner Kälte, Druck usw.

Beispiel 1: Über einen Katalysator, bestehend aus einem Gemisch von Zinkoxyd und fein ver- teilttem Eisen leitet man bei gewöhnlichem Druck von Schwefelverbindungen gereinigtes Wassergas bei einer Temperatur von 300° und erhält dann ein Gasgemisch, aus dem durch Abkühlung flüssige und feste Paraffinkohlenwasserstoffe abgeschieden werden können. Das restierende Gasgemisch wird nun über 40 aktive Kohle geleitet, die ihm die gas- und dampfförmigen Kohlenwasserstoffe entzieht. Die Gesamt-

menge der gewonnenen mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe verhält sich zu der Menge des gleichzeitig gebildeten Methans wie 90 zu 10.

Beispiel 2: Über einen Katalysator, der gleiche Teile elementares Eisen und Kupfer enthält (beispielsweise hergestellt durch Vermischen äquivalenter Mengen von Eisen- und Kupfernitrat, Überführen der Nitrats in Oxyde und Reduzieren der Oxyde zu Metall), wird bei 250° und gewöhnlichem Druck schwefelfreies Wassergas geleitet. Man erhält so aus 1 m<sup>3</sup> Wassergas bis zu 100 g feste, flüssige und leicht zu verflüssigende höhere Paraffinkohlenwasserstoffe; wesentliche Mengen von Methan entstehen nicht. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe werden durch Abkühlung abgeschieden, die im Restgas noch vorhandenen dampfförmigen Kohlenwasserstoffe durch Auswaschen mit Washöl oder durch Komprimieren gewonnen. Die gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe haben folgende Eigenschaften:

**Benzin.**

$D_4^{15} = 0.6718$ , oberer Heizwert 11360 cal, Selbstentzündungspunkt in Sauerstoff 335°.

Die Siedeanalyse wurde im Engler-Kolben durchgeführt, Angewandt 100 cm<sup>3</sup>, Siedebeginn unter 20°.

40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180°
2.4	18.2	36.8	51.0	61.5	69.3	75.3	80.3	84.5	87.6	90.3	92.3	94.0	95.2	96.4 Vol. %.

15 Rückstand: 1.6 Vol. %, Verlust: 2 Vol. %.

**Petroleum.**

$D_4^{20} = 0.7804$ .

Siedeanalyse: Angewandt 25 cm<sup>3</sup>, Siedebeginn 170°.

180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330°
4.4	8.0	14.4	20.4	21.2	26.0	42.4	49.2	54.8	59.6	65.2	67.2	70.4	74.4	78.0	83.2 Vol. %.

20 Rückstand: 2.58 g = 12.4 Vol. %.

Beispiel 3: Ein von Schwefelverbindungen gereinigtes Gas, enthaltend 1.2% Kohlendioxyd, 71.9% Kohlenoxyd, 23.3% Wasserstoff, 4.1% Stickstoff, wird bei 220° und Atmosphärendruck über einen aus 9 Teilen Kobalt und 1 Teil Kupfer in fein verteilter Form bestehenden Katalysator geleitet. Es bilden sich im wesentlichen die gleichen Produkte wie im Beispiel 2.

Beispiel 4: Ein aus 1.7% Kohlendioxyd, 44.0% Kohlenoxyd, 50.1% Wasserstoff und 4.2% Stickstoff bestehendes Gas wird bei 250° und Atmosphärendruck über fein verteiltes Kobalt geleitet, das durch Reduktion von Kobaltoxydul hergestellt ist. Auch hier erhält man im wesentlichen dieselben Produkte wie im Beispiel 2.

Beispiel 5: Gereinigtes Wassergas wird bei 250° und Atmosphärendruck über einen Katalysator geleitet, der aus reinem, in fein verteilter Form auf keramische Masse aufgetragenen Eisen besteht. Auch hier bilden sich Kohlenwasserstoffe wie im Beispiel 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch geringer als bei Gegenwart von Kupfer.

Beispiel 6: Gereinigtes Wassergas wird bei 250° und Atmosphärendruck über einen Katalysator aus fein verteiltem Eisen und Kupfer im Verhältnis 1:1, der mit 2% Kaliumcarbonat imprägniert ist, geleitet. Es bilden sich hier zwar qualitativ dieselben Kohlenwasserstoffe wie bei den früheren Ausführungsbeispielen, quantitativ überwiegt jedoch die Bildung von festem Paraffin bei weitem. Dieses scheidet sich an den kühleren Stellen der Kontaktvorrichtung ab; die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe werden dann in der üblichen Weise aus dem Reaktionsgas entfernt.

Geht man bei den angeführten Ausführungsbeispielen mit der Temperatur höher, so steigt der Anteil an Methan in dem Reaktionsgas; bis bei weiterer Temperatursteigerung schließlich nur noch Methan, aber keine höheren Kohlenwasserstoffe mehr entstehen. Der Unterschied zwischen derjenigen Temperatur, bei der ausschließlich Methan entsteht und derjenigen, bei welcher statt dessen im wesentlichen höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wechselt je nach der Art des angewandten Katalysators, beträgt aber gewöhnlich etwa 100—150°.

An Stelle der in den Ausführungsbeispielen angegebenen Katalysatoren können auch die meisten andern Anwendung finden, die bei entsprechend höheren Temperaturen zur Bildung von Methan befähigt sind. An Stelle der angegebenen Gasgemische kann man auch andere zusammengesetzte, beispielsweise solche mit höherem Stickstoffgehalt, anwenden.

**PATENT-ANSPRUCH:**

Verfahren zur Darstellung von Paraffinkohlenwasserstoffen durch chemische Behandlung von Oxyden des Kohlenstoffs mit Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Darstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe die Reaktion bei Atmosphärendruck, Unterdruck oder Überdruck bis zu 3 Atm. und bei Temperaturen, die niedriger sind als diejenigen, welche unter sonst gleichen Bedingungen ausschließlich zur Bildung von Methan führen, zweckmäßig etwa 225—325°, durchgeführt wird, worauf die Abscheidung der gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch in an sich bekannter Weise erfolgt.