



AUSGEGEBEN AM  
16. OKTOBER 1929

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

Nr. 484 337

KLASSE 120 GRUPPE I / 12

F 59419 IVa/120<sup>1</sup>

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 3. Oktober 1929

Dr. Franz Fischer und Dr.-Ing. Hans Tropsch in Mülheim, Ruhr

Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe  
aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege

Patentiert im Deutschen Reiche vom 22. Juli 1925 ab

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus den Oxyden des Kohlenstoffs in Gegenwart von Wasserstoff mittels 5 Kontaktsubstanzen.

Das Wesen des vorliegenden Verfahrens besteht darin, daß man Oxyde des Kohlenstoffs in Gegenwart von Wasserstoff auf katalytischem Wege unter gewöhnlichem oder 10 wenig erhöhtem Druck (unterhalb 2 Atmosphären) oder vermindertem Druck und unter Anwendung solcher Kontaktsubstanzen, die zur Reduktion von Kohlenoxydverbindungen mittels Wasserstoffs geeignet sind, bei erhöhten Temperaturen behandelt, die jedoch 15 niedriger sind als diejenigen, bei denen für den jeweils benutzten Katalysator oder das Katalysatoremischung ausschließlich Methan entsteht, und daß man die gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe nach an sich bekannten Methoden von den übrigen 20 Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennt.

Man hat zwar schon vorgeschlagen, höhere Kohlenwasserstoffe aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mittels Kontaktsubstanzen herzustellen; bei dieser Gruppe von katalytischen Verfahren werden indessen 25 höhere Drücke von mindestens 5 Atmosphären bis hinauf zu 100 Atmosphären angewandt. Demgegenüber kommt es bei dem vorliegenden Verfahren darauf an, bei gewöhnlichem Druck oder vermindertem oder wenig erhöhtem Druck (von weniger als 2 Atmosphären) zu arbeiten.

.. Eine andere Gruppe von bekannten Ver- 35 fahren arbeitet zwar auch bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck und unter ähnlichen Temperaturbedingungen. Bei einem Teil dieser Verfahren handelt es sich aber nur um die Gewinnung von reinem Methan. Nach 40 einem anderen Teil der vorbeschriebenen Verfahren sollen Sauerstoffverbindungen, wie Formaldehyd und Methylalkohol, gebildet werden. Die Bildung solcher sauerstoffhaltigen Verbindungen aber in irgendwie 45 praktisch in Betracht kommenden Mengen hat bisher von keiner Seite experimentell bestätigt werden können und beruht offenbar auf Beobachtungsfehlern, da erfahrungsgemäß die Bildung solcher Verbindungen von der An- 50 wendung höherer Drücke abhängig ist. Den bekannten Verfahren, die bei gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck arbeiten, gegenüber ist für das vorliegende wesentlich einerseits die Feststellung, daß man überhaupt bei 55 gewöhnlichem oder wenig erhöhtem Druck höhere Kohlenwasserstoffe erhalten kann, andererseits die Vorschrift, die so gebildeten Paraffinkohlenwasserstoffe nach bekannten Methoden von den übrigen Bestandteilen des 60 Reaktionsgemisches zu trennen und abzuscheiden.

Es ist zwar schon ein Verfahren zur Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe beschrieben worden, nach dem bei einem Druck von 65 2 bis 25 Atmosphären gearbeitet werden soll; dabei wird es aber für erforderlich gehalten, daß man von einem Gas ausgeht, welches

außer Kohlenoxyd und Wasserstoff bereits niedrige Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Äthylen, Methan, enthält, und es soll dann durch stufenweise erfolgende Behandlung dieses Gasgemisches mit Katalysatoren bei stufenweise von 120° bis etwa 400° steigenden Temperaturen allmählich die Bildung immer höherer Komplexe von Kohlenwasserstoffen, ausgehend von den ursprünglich vorhandenen niedrigen Kohlenwasserstoffen, bewirkt werden. Aus diesem vorgeschriebenen Verfahren ist das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Verfahren ebenfalls nicht zu entnehmen.

Schließlich hat man auch schon vorgeschlagen, Wassergas über Kalk bei etwa 400° zu leiten. Hierbei soll unter stöchiometrischer Bildung von Calciumcarbonat Methan und Äthylen entstehen. Hier wirkt also der Kalk nicht als Katalysator, sondern wird, wie aus der in der betreffenden Veröffentlichung angeführten Gleichung hervorgeht, chemisch verbraucht.

Für Ausführung des Verfahrens gemäß der Erfindung sind solche Katalysatoren anwendbar, die auch zur Bildung von Methan befähigt sind. Dabei richtet sich die anzuwendende Temperatur 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 wirksam ist, nur Methan gibt. Soweit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug ist, kann man durch verstärkte Aktivierung des Katalysators eine Beschleunigung herbeiführen.

#### Ausführungsbeispiele

1. Über einen Katalysator, bestehend aus einem Gemisch von Zinkoxyd und fein verteiltem Eisen, leitet man bei gewöhnlichem Druck von Schwefelverbindungen gereinigtes Wassergas bei einer Temperatur von 360°. Man erhält dann ein Reaktionsgas, aus dem sich nach dem Abkühlen flüssige und feste Paraffinkohlenwasserstoffe abscheiden. Das Reaktionsgas wird nun über aktive Kohle geleitet, die ihm die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe entzieht. Die Gesamtmenge der so gewonnenen mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffe verhält sich zu der Menge des gleichzeitig gebildeten Methans wie 90 zu 10.

2. Über einen Katalysator, der gleiche Teile elementares Eisen und Kupfer enthält und beispielsweise hergestellt ist durch Vermischen äquivalenter Mengen von Eisen- und Kupfernitrat, Überführen der Nitate in Oxyde und Reduzieren der Oxyde zu Metall, wird bei 250° und gewöhnlichem Druck schwefelfreies Wassergas geleitet. Man erhält so aus 1 cbm

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 und die noch im Reaktionsgas vorhandenen dampfförmigen Kohlenwasserstoffe durch Waschöl oder Kompression herausgenommen. Die gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe haben folgende Eigenschaften:

#### Benzin

$$D_{4}^{15} = 0,6718, \text{ oberer Heizwert } 11\,360 \text{ cal/g.}$$

Selbstentzündungspunkt in Sauerstoff 335°.

Die Siedeanalyse wurde im Engler-Kolben durchgeführt. Angewandt 100 ccm, Siedebeginn unter 20°.

	40	50	60	70	80	90	100	110	120°
	2,4	18,2	36,8	51,0	61,5	69,3	75,3	80,3	84,5
	130	140	150	160	170	180°			
	87,6	90,3	92,3	94,0	95,2	96,4	Vol.-Proz.		

Rückstand: 1,6 Vol.-Prozent, Verlust 2 Vol.-Prozent.

#### Petroleum

$$D_{4}^{20} = 0,7804.$$

Siedeanalyse: Angewandt 25 ccm. Siedebeginn 170°.

	180	190	200	210	220	230	240	250	260°
	4,4	8,0	14,4	20,4	31,2	36,0	42,4	49,2	54,8
	270	280	290	300	310	320	330°		
	59,6	65,2	67,2	70,4	74,4	78,0	83,2	Vol.-Proz.	

Rückstand 2,53 g = 12,8 Vol.-Prozent.

3. Ein von Schwefelverbindungen gereinigtes Gas, enthaltend 1,2% Kohlendioxyd, 71,9% Kohlenoxyd, 23,8% 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 in Beispiel 2.

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 in Beispiel 2.

5. Gereinigtes Wassergas wird bei 250° und Atmosphärendruck über einen Katalysator geleitet, der aus reinem, in fein verteilter Form auf keramische Masse aufgebrachtem Eisen besteht. Auch hier bilden sich Kohlenwasserstoffe wie im Ausführungs-

beispiel z. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch geringer als bei Gegenwart von Kupfer.

6. Gereinigtes Wassergas wird bei 250° und 5 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 10 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 15 Weise aus dem Reaktionsgas entfernt.

Geht man bei den angeführten Ausführungsbeispielen mit der Temperatur höher, so steigt der Anteil an Methan in dem Reaktionsgas, 20 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 25 derjenigen, bei welcher statt dessen im wesentlichen höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wechselt je nach der Art des angewandten Katalysators, beträgt aber gewöhnlich 100 bis 150°.

30 An Stelle der in den Ausführungsbeispielen angegebenen Katalysatoren können auch die meisten anderen Anwendung finden, die bei entsprechenden Temperaturen zur Bildung von Methan befähigt sind. An Stelle der 35 angegebenen Gasgemische kann man auch

andere zusammengesetzte anwenden, beispielsweise solche mit höherem Stickstoffgehalt. Die Trennung der gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe von den 40 übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches kann auf jede bekannte Weise erfolgen.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung mehrglied- 45 riger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxyde des Kohlenstoffs in Gegenwart von Wasserstoff auf katalytischem Wege unter gewöhnlichem oder 50 wenig, d. i. unterhalb 2 Atmosphären, erhöhtem oder unter vermindertem Druck und unter Anwendung von zur Reduktion von Kohlenoxydverbindungen mittels 55 Wasserstoffs geeigneten Kontaktsubstanzen bei erhöhten Temperaturen behandelt, die jedoch niedriger sind als diejenigen, bei denen für den jeweils benutzten Katalysator oder das Katalysatormischung 60 ausschließlich Methan entsteht, und daß man die gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe nach an sich bekannten Methoden von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennt. Die 65 Anwendung solcher Katalysatoren, die wie reines Nickel auch bei erniedrigter Temperatur im wesentlichen nur zur Methanbildung geeignet sind, soll ausgeschlossen sein. 70