


 REICHSPATENTAMT
 PATENTSCHRIFT

№ 524468

KLASSE 12^o GRUPPE 1F 62373 IVa/12 a¹

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. April 1931

702

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

Verfahren zur Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe

Zusatz zum Patent 484 337

Patentiert im Deutschen Reiche vom 2. November 1926 ab

Das Hauptpatent hat angefangen am 22. Juli 1925.

Das Patent 484 337 hat ein Verfahren zur Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe zum Gegenstand, bei dem es in der Hauptsache darauf ankommt, daß Oxyde des Kohlenstoffs in Gegenwart von Wasserstoff auf katalytischem Wege unter gewöhnlichem oder wenig erhöhtem oder unter vermindertem Druck und unter Anwendung von zur Reduktion von Kohlenoxydverbindungen mittels Wasserstoff geeigneten Kontaktsubstanzen bei erhöhten Temperaturen behandelt werden, die jedoch niedriger sind als diejenigen, bei denen für den jeweils benutzten Katalysator oder das Katalysatorenngemisch ausschließlich Methan entsteht, worauf man die gebildeten mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe nach an sich bekannten Methoden von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennt.

Während die bei diesem Verfahren gewonnenen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe, beispielsweise von Benzincharakter, farblos sind, beobachtet man, daß die höher siedenden Anteile zuweilen von vornherein, zuweilen aber auch erst nach einigen Tagen nicht mehr farblos, sondern gelb gefärbt erhalten werden, während gleichzeitig die Wirksamkeit des Kontaktes nachläßt. Dieser muß daher dann regeneriert werden, was mit Luft oder Wasserdampf geschehen kann, ohne daß er aus der Apparatur entfernt zu werden

braucht. Wenn sich diese Regeneration demgemäß auch einfach durchführen läßt, muß es doch zweifellos als ein technischer Vorteil angesehen werden, sie weitgehend oder ganz zu vermeiden.

Es hat sich nun gezeigt, daß dies gelingt und daß man demgemäß den Kontakt oder das katalytische Mittel lange Zeit ungeschwächt in Wirksamkeit halten kann, wenn man die Temperatur bei dem katalytischen Prozeß so weit senkt, daß auch die sich von selbst abscheidenden höher siedenden Produkte farblos auftreten. Die hiernach innehaltende Temperatur ist je nach der Zusammensetzung des benutzten Kontaktmittels etwas verschieden: bei bestimmten eisenhaltigen Kontakten liegt sie beispielsweise bei 230° und darunter. Die Innehaltung einer derartig niedrigen Temperatur hat außer der längeren ununterbrochenen Wirksamkeit des Kontaktes noch den weiteren technischen Vorteil, daß die entstehenden hochsiedenden Produkte nun in besonderer Reinheit und in licht- und luftbeständiger Form erhalten werden. Auch beim Arbeiten unter erhöhten Drücken bis etwa 10 Atm. kann man durch entsprechende Temperatursenkung das Auftreten von gelb gefärbten Produkten vermeiden.

Bei Beschreibung eines zweistufigen Verfahrens, bei welchem durch Überleiten von Kohlenoxyd und Wasserstoff über Nickel bei

erhöhter Temperatur zunächst reines Methan hergestellt und dieses dann auf katalytischem Wege mit Hilfe anderer Kontaktsubstanzen zu höheren Kohlenwasserstoffen, namentlich auch cyclischen, polymerisiert wird, ist angegeben worden, daß die durch die katalytische Behandlung des Methans entstehende Flüssigkeit mehr oder weniger fluoreszierend bzw. mehr oder weniger gelb oder grün gefärbt sein könne, je nach den angewandten Reaktionstemperaturen und der Wahl des Polymerisationsmittels. Es ist dort weiterhin auch gesagt, daß man unter Umständen auch ungefärbte und nicht fluoreszierende Produkte bei diesem Verfahren erhalten könne, ohne daß jedoch angegeben wäre, wie für die Herstellung solcher farblosen Produkte vorgegangen werden muß. Noch viel weniger läßt sich aus dieser Vorveröffentlichung natürlich entnehmen, in welcher Weise vorgegangen werden müßte, um bei einem einstufigen Kontaktverfahren zur Herstellung von mehrgliedrigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyden und Wasserstoff an Stelle der gefärbten ungefärbte, höher siedende Produkte zu erhalten.

Ausführungsbeispiele

1. Ein Kontakt, bestehend aus 80% Eisen und 20% Kupfer, in der üblichen Weise aus Nitraten hergestellt, liefert bei 270° beim Überleiten von Wassergas von vornherein neben dem im Gas verbleibenden Benzin flüssige und feste Kohlenwasserstoffe von Petroleum- und Paraffincharakter. Letztere Produkte waren anfangs wasserhell, aber schon nach wenigen Stunden traten sie gelblich gefärbt auf, und nach 20 Stunden wurden ausschließlich gelb gefärbte Produkte gebildet. Gleichzeitig ging die Wirksamkeit des Kon-

taktes immer weiter zurück. Wurde jedoch der gleiche Kontakt bei 240° benutzt, so erreichte er das Maximum der Wirksamkeit zwar später, die Produkte traten aber während einer 200stündigen Versuchszeit dauernd farblos auf, und auch die Wirksamkeit des Kontaktes blieb die ganze Zeit über konstant.

2. Ein Kontakt wie der obenerwähnte, dem aber noch 10% alkalihaftiges Aluminium zugesetzt war, lieferte beim Überleiten von Wassergas nach 350 Stunden bei 230° noch farblose Produkte. Dabei war die Wirksamkeit nicht um das geringste zurückgegangen. Bei 270° lieferte aber auch dieser Kontakt unter rascher Verminderung seiner Wirksamkeit gelb gefärbte Produkte, die sich schwer zu farblosen raffinieren lassen.

Die Gewinnung und Verarbeitung der gebildeten Kohlenwasserstoffe erfolgt hier im übrigen ganz entsprechend dem Verfahren des Hauptpatentes.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung mehrgliedriger Kohlenwasserstoffe aus den Oxyden des Kohlenstoffs durch Senkung der Temperatur unter das Optimum für die Methanbildung, Zusatz zu Patent 484 337, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur so weit gesenkt wird, bis die neben den leicht siedenden noch entstehenden höher siedenden Produkte nicht mehr gelb gefärbt, sondern farblos auftreten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in sonst gleicher Weise, jedoch bei Drucken bis 10 Atm. arbeitet.