



AUSGEGEBEN AM
27. DEZEMBER 1932

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 567 069

KLASSE 12₀ GRUPPE 1/83

F 63091 IVa/12 0¹

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 15. Dezember 1932

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

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen bestimmter Siedegrenzen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 15. September 1926 ab

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen bestimmter Siedegrenzen aus anderen Kohlenwasserstoffen, entweder höher- oder niedriger siedenden oder gleichsiedenden anderer Art.

Man hat bereits vorgeschlagen, Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Wasserdampf oder Kohlensäure oder beiden zugleich ohne vorherige Abscheidung der niederen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, unter Anwendung von für die Wassergaserzeugung geeigneten Temperaturen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren in ein wassergasähnliches Gasgemisch umzuwandeln und dieses dann durch katalytische Behandlung in die gewünschten Kohlenwasserstoffe überzuführen. Es ist ferner bekannt, aus wassergasähnlichen Gasgemischen bei Atmosphärendruck oder erniedrigtem bzw. wenig erhöhtem Druck höhere Kohlenwasserstoffe durch katalytische Behandlung herzustellen.

Die vorliegende Erfindung hat eine Kombination dieser beiden an sich bekannten Einzelverfahren zum Gegenstand, in der Weise, daß die Ausgangskohlenwasserstoffe zunächst mit Hilfe von Wasserdampf oder Kohlensäure oder beiden zugleich ohne vorherige Abscheidung der niederen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, unter Anwendung von für die Wassergaserzeugung geeigneten Temperaturen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren in ein wassergasähnliches Gasgemisch umgewandelt werden und dieses dann durch katalytische

Behandlung bei Atmosphärendruck in die gewünschten Kohlenwasserstoffe übergeführt wird, worauf das nach Abscheidung der gebildeten höheren Kohlenwasserstoffe verbleibende, die niederen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, enthaltende Restgas erneut zur Erzeugung des wassergasähnlichen, der katalytischen Kohlenwasserstoffbildung bei Atmosphärendruck zuzuführenden Gasgemisches verwendet wird.

Durch diese Kombination wird erreicht, daß die sonst stets unbedingt notwendige Schwefelreinigung des für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen mittels Katalysatoren zu benutzenden wassergasähnlichen Gasgemisches entbehrlich werden kann, solange überhaupt das bei dieser Synthese jeweils erhaltene Restgas noch wesentliche Mengen von Methan o. dgl. enthält, welche eine erneute Verarbeitung dieses Restgases auf wassergasähnliche Gemische und erneute Verwendung der letzteren für die Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen auf katalytischem Wege lohnend erscheinen lassen. Bei Anwendung des kombinierten Verfahrens gemäß vorliegender Erfindung ist demgemäß eine Schwefelreinigung nur dann und nur insoweit nötig, als frische Ausgangsgase oder -dämpfe verwendet werden, welche wesentliche Schwefelmengen enthalten, nicht aber soweit dafür nur die Restgase nutzbar gemacht werden. Diese Vermeidung der jeweiligen Schwefelreinigung aber bedingt eine erhebliche Ersparnis an Arbeit und Energie.

Man hat zwar auch bereits vorgeschlagen, bei der Darstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs o. dgl. das den Abscheidungsapparat verlassende Restgas nach Korrektur seiner Zusammensetzung, z. B. nach Befreiung von Kohlensäure, Zuführung von Wasserstoff o. dgl., von neuem für die Umsetzung zu verwenden, ohne daß dabei aber daran gedacht war, die in dem Restgas enthaltenen unerwünschten Kohlenwasserstoffe wieder in Wassergas zurückzuverwandeln und dieses dann der erneuten Katalyse zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe zu unterwerfen.

Ferner hat man auch schon vorgeschlagen, bei der katalytischen Herstellung von Alkoholen das gleichzeitig gebildete Methan nach erfolgter Isolierung in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd zurückzuverwandeln. Dies soll dabei durch Verbrennung des Methans mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff geschehen. Die Anwendung dieses bekannten Verfahrens setzt voraus, daß zunächst das Methan aus dem Restgas isoliert und dann erst in der angegebenen Weise in ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenoxyd zurückverwandelt wird. Diese vorhergehende Isolierung ist nötig, weil andernfalls der zugesetzte Sauerstoff nicht nur die Oxydation des Methans, sondern auch diejenige der übrigen noch oxydierbaren Bestandteile des Restgases, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd u. dgl., bewirken würde. Im Gegensatz dazu bedarf es beim Verfahren gemäß vorliegender Erfindung einer solchen vorherigen Isolierung des Methans nicht, ja es braucht überhaupt, wenn das Restgas genügende Mengen Kohlensäure enthält, gar keine frische Kohlensäure bzw. kein Wasserdampf zugesetzt zu werden, um die gewünschte Umwandlung in Wassergas unter Zersetzung des Methans zu bewirken.

Vorteilhafte Anwendungsmöglichkeiten des neuen Verfahrens ergeben sich aus folgendem: Entstehen bei einem katalytischen Verfahren, beispielsweise zur Herstellung von Benzinen, aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoffs außer Benzin noch unerwünschte Kohlenwasserstoffe irgendwelcher Art, die also die zur Synthese bestimmten Gasgemische in unerwünschter Richtung verbrauchen, so ist es zweckmäßig, die unerwünschten Kohlenwasserstoffe der Zersetzungsbehandlung gemäß

der Erfindung zu unterwerfen, um das aus ihnen entstehende Wassergas zum zweiten Male in der gewünschten Richtung katalytisch behandeln zu können.

Ausführungsbeispiel

Ein Gemisch von gleichen Raumteilen Erdgas, größtenteils bestehend aus Methan, wird mit Kohlensäure bei 950° über schwammiges Eisen geleitet. Das erhaltene Reaktionsgas hat dann folgende Zusammensetzung in Raumteilen: 15,6 Kohlensäure, 39,6 Kohlenoxyd, 34,3 Wasserstoff, 5,2 Methan, 0,5 Äthan, 5,4 Stickstoff. Aus diesem Gas können bei Atmosphärendruck und 270° mit einem Katalysator aus feinverteiltem Kobalt und Zinkoxyd Benzin und sonstige flüssige Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Das von den gebildeten dampfförmigen bzw. Kohlenwasserstoffen befreite, die niederen Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Methan, enthaltende Restgas wird nach dem Zusatz von Wasserdampf durch Überleiten über Eisen bei 900° wiederum in ein wassergasähnliches Gemisch umgewandelt und so fort.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen bestimmter Siedegrenzen aus anderen Kohlenwasserstoffen, entweder höher- oder niedrigsiedenden oder gleichsiedenden anderer Art, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangskohlenwasserstoffe in an sich bekannter Weise mit Hilfe von Wasserdampf oder Kohlensäure oder beiden zugleich ohne vorherige Abscheidung der niederen Kohlenwasserstoffe, insbesondere des Methans, unter Anwendung von für die Wassergaserzeugung geeigneten Temperaturen in Gegenwart oder Abwesenheit von Katalysatoren in ein wassergasähnliches Gasgemisch umwandelt und dieses dann durch katalytische Behandlung bei Atmosphärendruck in die gewünschten Kohlenwasserstoffe überführt, worauf das nach Abscheidung der höheren Kohlenwasserstoffe verbleibende, die niederen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, enthaltende Restgas erneut zur Erzeugung des wassergasähnlichen, der katalytischen Kohlenwasserstoffbildung bei Atmosphärendruck zuzuführenden Gasgemisches verwendet wird.