



AUSGEGEBEN AM
9. MÄRZ 1933

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 571 898

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰³

12^o F 1083. 30

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 16. Februar 1933

Dr. Franz Fischer in Mülheim, Ruhr

Verfahren zur katalytischen Herstellung flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe
aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff

Patentiert im Deutschen Reiche vom 10. Dezember 1930 ab

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Herstellung flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff bei Atmosphärendruck, Unterdruck oder geringem Überdruck bei Temperaturen, die niedriger sind als diejenigen, bei denen vorwiegend Methan entsteht.

Man hatte bisher angenommen, daß für die Herstellung von flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf den angegebenen Wegen nicht alle hydrierenden Kontakte gleich gut brauchbar sind, und daß insbesondere reines Nickel dafür völlig ungeeignet ist, weil es auch bei den niedrigsten in Frage kommenden Temperaturen nur zur Methanbildung führt. Das trifft auch zu, soweit das reine Nickel als solches in Betracht kommt. Hingegen hat sich jetzt gezeigt, daß man auch bei Verwendung von Nickel als Katalysator gute Ergebnisse erzielen kann, wenn hochaktivierte Nickelkontakte, insbesondere Mehrstoffkontakte, auf großer Oberfläche benutzt werden. Dabei zeigt sich aber überraschenderweise, daß bei Einleitung der Reaktion zunächst Methan allein bzw. vorwiegend auftritt, daß aber, wenn man die Reaktion längere Zeit weiterlaufen läßt, die Methanbildung allmählich zurückgeht und statt dessen flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Butan und seine höheren Homologen, auftreten, die dann in an sich bekannter Weise aus den Gasen herausgenommen werden können. Soweit man schon früher Versuche mit akti-

vierten Nickelkontakten gemacht hatte, waren die Versuche offenbar zu schnell abgebrochen worden, bevor die Methanbildung zurückgegangen war, und infolgedessen hatte man auch diese aktivierten Nickelkontakte als unbrauchbar für den angestrebten Zweck angesehen.

Weiterhin hat sich bei den Untersuchungen ergeben, daß diejenige Herstellungsweise der Kontakte, die sich für aktivierte Kobalt- und Eisenkontakte als besonders gut geeignet erwiesen hat, nämlich über die Nitrate und Oxyde, unter Mitverwendung von 10 bzw. 20 % Kupfer, für die Gewinnung der aktivierten Nickelkontakte zur Herstellung der flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe überraschenderweise völlig ungeeignet ist. Ein in gleicher Weise hergestellter gemischter Nickelkontakt ist praktisch unbrauchbar. Wesentliche Mengen von Kupfer dürfen in den gemischten Nickelkontakten nicht zugegen sein. Außerdem hat es sich als wichtig erwiesen, daß die Nickelkontakte gewonnen werden in der an sich bekannten Weise aus Lösungen von Nickelsalzen durch Fällung, gegebenenfalls zusammen mit den aktivierenden Substanzen und nachträgliche Reduktion mit Wasserstoff. Dabei können zweckmäßig die Kontakte auf Körpern großer Oberfläche, wie Kieselgur oder anderem Trägermaterial, niedergeschlagen werden. Als aktivierende Stoffe kommen in erster Linie wasserabspaltende, wie Thoriumverbindungen, Aluminiumverbindungen, Cervverbindungen u. dgl., in Betracht.

666

Gegebenenfalls kann man derartige Nickelkontakte auch im Gemisch mit Kobalt- oder Eisenkontakten oder beiden benutzen.

Reines Nickel allein kommt auch in aktiver Form als Katalysator für das vorliegende Verfahren nicht in Frage, weil bei dessen Anwendung ausschließlich Methan entsteht.

Die Reaktionstemperatur für die Bildung der flüssigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe liegt bei den Nickelkontakten etwa zwischen 150 und 250°.

Ausführungsbeispiel

Gereinigte Kieselgur wird in Wasser suspendiert und ein Gemisch von Nickelnitrat und Thoriumnitrat (12% metallisches Thorium bezogen auf das Nickel) zugegeben. Dann wird mit Sodälösung gefällt, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Dieser Katalysator wird zunächst im Wasserstoffstrom bei 350° reduziert und dann über ihm ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1:2 bei einer Temperatur von etwa 180° geleitet. In den ersten Stunden wird nur Methan gebildet, dann geht die Kontraktion zurück, und es treten die höheren Homologen auf. Nach 24 Stunden beobachtet man die Abscheidung von farblosem Öl und die Gegenwart von Benzin in den Gasen. Verwendet man 5 g Metalle im Kontakt, ausgebreitet mit Hilfe der Kieselgur auf eine Schichtlänge von 30 cm, und leitet man darüber einen Gasstrom von 4 l pro Stunde, so beobachtet man eine Kontraktion von etwa 40% und nach Verlauf von 24 Stunden eine wochenlang gleichmäßig bleibende Pro-

duktion von etwa 120 ccm flüssiger Kohlenwasserstoffe pro Kubikmeter des angewendeten Gases.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur katalytischen Herstellung flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff bei Atmosphärendruck, Unterdruck oder geringem Überdruck bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gase über durch Zusatz anderer Metallverbindungen aktivierte Nickelkontakte, insbesondere Mehrstoffkontakte auf großer Oberfläche, mindestens so lange leitet, wie die Bildung des zunächst allein oder vorwiegend auftretenden Methans zurückgeht und statt dessen flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe auftreten, und die beim weiteren Überleiten der Gase entstehenden flüssigen Kohlenwasserstoffe auf eine der bekannten Arten von den übrigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches trennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aktivierten Ni-Kontakte frei von erheblichen Mengen Kupfer sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontakte solche aktivierten Ni-Kontakte verwendet werden, die in der Weise hergestellt sind, daß aus Lösungen von Nickelsalzen das Nickel, gegebenenfalls zusammen mit den aktivierenden Substanzen, ausgefällt und alsdann reduziert wird.