

DEUTSCHES REICH



AUSGEBEN AM
30. APRIL 1941

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

688

№ 705 528

KLASSE 12^o GRUPPE 1⁰⁸

St 57429 IVd/12 0



Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,



sind als Erfinder genannt worden.

Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m. b. H. in Mülheim, Ruhr

Verfahren zur Herstellung von festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen

Patentiert im Deutschen Reich vom 10. Mai 1938 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. März 1941

Es ist bekannt, daß man bei Temperaturen von 300 bis 400° und bei Drucken um 100 at mit Hilfe von Katalysatoren aus Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff
5 höhere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffderivate herstellen kann. Hierfür sind als Katalysatoren Cer, Chrom, Kobalt, Mangan, Molybdän, Osmium, Palladium, Titan und Zink bzw. deren Oxyde
10 oder sonstige Verbindungen vorgeschlagen worden. Über die Art der erhaltenen Kohlenwasserstoffe wurde u. a. ausgeführt, daß sie in der Hauptsache unter 200° bzw. unter 250° sieden und daß man durch besondere
15 Reinigungsverfahren ein Produkt gewinnen kann, das erdölartigen Charakter hat. Es war auch bekannt, daß man feste Paraffine erhält, wenn man die Synthese an Katalysatoren der Eisengruppe bei Temperaturen
20 unterhalb 300° unter erhöhtem Druck durchführt.

Weiterhin ist bekannt (Brennstoff-Chemie 6 [1925], S. 268 bis 271), daß an Rutheniumkontakten bei gewöhnlichem Druck und bei

Temperaturen von 300 bis 400° neben Methan 25 geringe Mengen (0,2 bis 0,6%) an ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden können. Es ist ferner bekannt (Brennstoff-Chemie 16 [1935], S. 466 bis 469), daß Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Gegenwart
30 von Rutheniumkontakt bereits bei Temperaturen von etwa 150° an nicht nur zu gasförmigen, sondern auch zu flüssigen und paraffinartigen Kohlenwasserstoffen reduziert werden können. 35

Es wurde nun gefunden, daß man besonders hohe Ausbeuten an festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen von Paraffincharakter und auch besonders hochschmelzende feste Kohlenwasserstoffe erhalten kann, wenn man
40 bei Temperaturen unterhalb 300°, z. B. bei 200°, mit einem Rutheniumkontakt arbeitet und dabei im Gegensatz zu der zuletzt genannten Veröffentlichung, in der schon niedrige Temperaturen angegeben sind, bei
45 erhöhten Drucken, beispielsweise 20, 50, 100 at und darüber, arbeitet. Das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen, aber erhöhtem

Druck, mit Rutheniumkontakten gestattet nicht nur die Herstellung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen, sondern es liefert auch besonders gute Ausbeuten und ist, was nicht weniger wichtig ist, mit einer besonders wertvollen technischen Wirkung verbunden; diese besteht darin, daß, im Gegensatz zum Verhalten aller anderen Katalysatoren gegenüber Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen, unter den angegebenen Bedingungen der Rutheniumkontakt eine unbegrenzt gleichbleibende Aktivität zeigt. Von Monat zu Monat bleiben bei konstantem Gasdurchsatz, und zwar ohne daß eine Erhöhung der Temperatur, geschweige denn eine Regeneration oder auch nur eine Wiederbelegung des Kontaktes notwendig wäre, die Ausbeuten gleich gut. Bei Dauerbetrieb von über einem halben Jahr ist bisher kein Nachlassen beobachtet worden.

Ausführungsbeispiel

Zur Herstellung des Kontaktes wird metallisches Ruthenium durch Schmelzen mit Ätzkali und Kaliumnitrat in Kaliumruthenat übergeführt. Dieses wird in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Methylalkohol versetzt. Es fällt Rutheniumdioxyd aus, das filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

Der frisch hergestellte Kontakt wird zunächst reduziert, beispielsweise mit dem Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2=1:2$) bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von etwa 150° . Hierauf wird bei einer Temperatur von 195° und einem Druck von 100 at 1 l Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch je Gramm Ruthenium und Stunde über den Kontakt geleitet. Es entstehen je Kubikmeter Gas 150 bis 160 g Kohlenwasserstoffe, von denen zwei Drittel aus festem, ölfreiem Paraffin, der Rest aus flüssigen Kohlenwasserstoffen besteht. Die Lebensdauer des Kontaktes ist praktisch unbegrenzt. Das Gesamtparaffin ist schneeweiß und schmilzt klar bei 118 bis 120° . Durch Behandeln mit Lösungsmittel lassen sich aus diesem größere Mengen an besonders wertvollen, bis über 130° schmelzenden Paraffinen isolieren.

Man kann den Rutheniumkontakt selbstverständlich nach den verschiedensten Methoden herstellen. Notwendig ist, daß er in einer Form verwendet wird, in welcher er den Umsetzungen eine große Oberfläche bietet. Es können auch verschiedenste Stoffe (z. B. Alkalic) oder Auflockerungsmittel (z. B. Kieselgur) dem Ruthenium zugesetzt werden.

Die Drucke und Temperaturen können zwischen verhältnismäßig weiten Grenzen liegen. Werden jedoch Drucke angewandt, die in der Nähe des Atmosphärendruckes liegen und bzw. oder Temperaturen von 300° und darüber, dann verläuft die Reaktion in ungewünschter Richtung, nämlich unter vornehmlicher Bildung gasförmiger Produkte. Arbeitet man bei Drucken oberhalb 30 at bei einer möglichst niedrigen Temperatur, bei der gerade noch befriedigender Umsatz des Kohlenoxyds erreicht wird, z. B. 170 bis 200° , dann erhält man gute Ausbeuten an besonders wertvollen, hochschmelzenden Paraffinen, wie sie weder von der Natur geliefert werden noch bisher künstlich hergestellt werden konnten.

Der Gasdurchsatz ist nach oben begrenzt durch das Wärmeableitungsvermögen des Reaktionsapparates, da der Kontakt in der Lage ist, auch größere Gasmengen als die im Beispiel genannten von 1 l je Gramm Ruthenium und Stunde umzusetzen.

Als Synthesegas wurde im Beispiel ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch gewählt im Verhältnis $1:2$. Es können aber auch wasserstoffreichere oder kohlenoxydreichere Gase Verwendung finden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen aus Wasserstoff und Oxyden des Kohlenstoffs bei Temperaturen unter 300° , insbesondere zwischen 150 und 280° , und bei erhöhtem Druck, insbesondere oberhalb 30 at, dadurch gekennzeichnet, daß Rutheniumkontakt oder rutheniumhaltige Kontakte verwendet werden.