

Ausführungsbeispiel 2.

Aus einer siedend heißen Lösung von Eisennitrat (mit z. B. 50 g Eisen im Liter) wird durch Einleiten eines kräftigen Ammoniakstroms das Eisen zweckmäßig unter Rühren ausgefällt. Der Eisenniederschlag wird abfiltriert und die Hauptmenge des Ammonitrats durch Waschen entfernt (die letzten Anteile entweichen von selbst beim nachfolgenden Erhitzen). Hierauf wird der gewaschene Kontakt mit 1/4 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet, gekörnt oder gepreßt und in den Kontaktapparat gefüllt. Zunächst wird bei etwa 250° bei Atmosphärendruck mit einem Gasstrom von beispielsweise 400 Ltr. je Stunde und kg Eisen eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (z. B. im Verhältnis 1 : 2 bis 3 : 2) vorbehandelt, bis infolge eintretender Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion von etwa 30 % eintritt. Nun wird unter Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, auf Druck umgestellt, beispielsweise auf 15 at. Die Kontraktion steigt auf 50 - 56 %. Bei einem Durchsatz von 400 Ltr. Gas je kg Eisen und Stunde werden je cbm 120 - 130 g feste, flüssige und leicht verflüchtigbare Kohlenwasserstoffe erhalten. Zur Konstanthaltung der Kontraktion und damit der Höhe des Umsatzes wird die Temperatur allmählich erhöht. Die Höhe der Ausbeuten bleibt dann durch viele Monate erhalten.

X
9. November 1937.

An das
Reichspatentamt,
Tischiner Str. 97/103,
Berlin SW 51.

Betr.: St. 56 470 IVe/12a "Synthese höherer aliphati-
scher Kohlenwasserstoffe."

Abel übersenden wir in zweifacher Ausfor-
tigung ein zweites Ausführungsbeispiel zu der oben
genannten Anmeldung.

Anlagen.

Es wird bescheinigt, dass eine Patentanmeldung
 der Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H., Mülheim-
 Ruhr, "Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe"
 vom 30. Juli 1937 am 27.5.6470. B. 9/120
 hier eingegangen und unter
 registriert worden ist.

Reichspatentamt.

Reichspatentamt
 31. 7. 1937.



X
30. April 1937.

An
das Reichspatentamt,
Gitschinerstrasse 97/103,
B e r l i n S W 61.

Anliegend übersenden wir in doppelter
Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Synthese
höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe" mit
der Bitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu
erteilen.

Als Erfinder sind die Herren Geheimrat
Prof. Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler, beide
Mülheim-Ruhr, zu nennen.

Die Anmeldegebühr von RM 25,— wird gleich-
zeitig an die Kasse des Reichspatentamts eingezahlt.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir
auf anliegendem Formular unter Benützung des
gleichfalls beiliegenden Freiumschlags zu bestätigen.

Anlagen.

31. Juli 1937.

An das
Reichspatenzamt,
Gitschinerstrasse 97/103,
B e r l i n SW 61.

Betr. Patentanmeldung "Synthese höherer aliphatischer
Kohlenwasserstoffe" vom heutigen Tage.
Nennung der Erfinder.

In der Druckschrift des auf unsere Anmel-
dung vom heutigen Tage "Synthese höherer aliphatischer
Kohlenwasserstoffe" Aktenzeichen
zu erteilenden Patentes bitten wir als Erfinder zu
nennen:

Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer, Mühlheim-Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2, und

Dr. Helmut Pichter, Mühlheim-Ruhr, Lemkestr. 6.

Die Kosten für diesen Antrag auf Nennung
der Erfinder in Höhe von RM 5,- werden heute dem
Reichspatenzamt (Postscheckkonto Berlin Nr. 2) über-
wiesen.

Mit vorstehendem Antrag sind wir einverstanden.

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° und darüber sauerstoffhaltige Verbindungen wie Methanol und Synthol erzeugen kann. Bekannt sind ferner Versuche, bei welchen an Eisenkontakten, die durch Zersetzung von Eisennitrat hergestellt wurden, bei 10 bis 15 Atmosphären Produkte erhalten wurden, die z.T. aus sauerstoffhaltigen Verbindungen, z.T. aus Kohlenwasserstoffen bestanden. Schließlich ist bekannt, daß man auch an Eisenkontakten aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck Kohlenwasserstoffe erhält. Nach den bisherigen Angaben der Literatur können mit Eisenkontakten bei Atmosphärendruck Gesamtausbeuten an aliphatischen Kohlenwasserstoffen von etwa 30 - 35 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch erhalten werden, und zwar während eines Zeitraumes von etwa 8 Tagen, während nach dieser Zeit die Katalysatoren noch weiterer Lebensdauer. Die Ausbeuten, welche an Fällungskontakten und an Zersetzungskontakten erhalten wurden, waren ungefähr gleich (Brennstoff-Chemie, Band 16, Seite 2 (1935)). Über bessere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen beim Arbeiten unter höherem als Atmosphärendruck finden sich keine Angaben in der Literatur (Brennstoff-Chemie, Band 8, Seite 167 (1927)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten während langer Betriebsperioden beim Arbeiten unter Druck auch mit Eisenkontakten erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320°, durch Fällung hergestellte Kontakte und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden.

Verwendet man beispielsweise Eisenkontakte mit einem Verhältnis von Eisen : Kupfer = 4 : 1, die durch Fällung aus Eisenchlorid, Eisennitrat oder anderen geeigneten Eisensalzlösungen hergestellt sein müssen und leitet darüber beispielsweise bei einem Druck von 15 Atmosphären Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 = \text{ca. } 1 : 1$), dann wird eine Ausbeute an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren aliphatischen Kohlenwasserstoffen von reichlich 100 g je cbm Gas erhalten, wobei noch nach Monaten keine Abnahme der

Wirksamkeit der Kontakte beobachtet wird. Verwendet man ein Kohlenoxyd-Wasserstoff Gemisch im Verhältnis 3 : 2, dann werden 130 - 150 g Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas erhalten, während noch etwas kohlenoxydreichere Gasgemische, wie Gase mit 2 CO : 1 H₂ noch etwas höhere Ausbeuten erbringen. Wird jedoch das bisher als am besten angesehene Gasgemisch mit Kohlenoxyd : Wasserstoff = 1 : 2 (Mischgas) unter den beschriebenen Bedingungen verwendet, dann wurde nur eine Ausbeute von maximal 70 g festgestellt.

Die Kombination Eisenfällungskontakt, erhöhter Druck, kohlenoxydreiches Gas und verhältnismäßig niedrige Temperatur brachte um ein Vielfaches höhere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen, während Betriebsperioden, die um ein Vielfaches größer sind, als bisher bei Eisenkontakten bekannt war. Im Gegensatz zur bisherigen Anschauung ergeben somit auf Grund vorliegender Erfindung aus Eisen hergestellte Kontakte mindestens ebenso wirtschaftliche Ausbeuten an festen, flüssigen und leicht verflüchtigen Kohlenwasserstoffen wie z.B. in Kobalt-Thorium-Kontakte.

Ein besonderer Vorteil der Verfahren ist, abgesehen von der hohen Ausbeuten und der langen unverminderten Wirksamkeit der Kontakte, der Umstand, daß es nunmehr möglich ist, relativ teure Kontaktmaterialien wie Kobalt und Thorium zu vermeiden.

Außerdem im Beispiel genannten Eisen-Kupfer-Kontakt können auch Fällungskontakte verwendet werden, die nur aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen, ferner solche die außer Eisen oder Eisen und Kupfer noch beispielsweise Mangnanverbindungen oder Verdünnungsmittel wie beispielsweise Kieselgur enthalten.

Weiterhin hat sich ergeben, daß es für gute Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen von Vorteil ist, die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional dem Arbeitsdruck zu erhöhen, also bei 20 Atmosphären eine doppelt so große Aufenthaltsdauer dem Gas am Kontakt zur Verfügung zu stellen wie bei 10 Atmosphären.

Will man die bei den Umsetzungen auftretende Reaktionswärme durch Wasserkühlung abführen, dann ist es u.U. vorteilhaft, bei einem Druck zu arbeiten, der gleich ist dem Druck des Wasserraumes, also z.B. bei 260° bei 50 Atmosphären usw., weil dann die Kontaktkammern weder von außen noch von innen druckbeansprucht sind.

Ausführung beispiel.

Eisen-2-chlorid und Kupfer-2-chlorid (Eisen : Kupfer = 4 : 1) werden in Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge an Natriumcarbonat heiß gefällt. Der Kontakt wird abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 1/8 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet und gekörnt oder gepreßt oder auf Trägern in den Reaktionsraum, z.B. ein Druckrohr, gefüllt. Zunächst wird zur Formierung des Kontaktes bei 240° beispielsweise ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 1 : 2 bei Atmosphärendruck über den Kontakt geleitet. Die infolge der Umsetzungen eintretende Kontraktion steigt während drei Tagen langsam auf 30 %. Nun wird auf Druck umgestellt und beispielsweise bei 15 Atmosphären und 260° mit einem Gasgemisch geschichtet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, und zwar werden über je 10 g Eisen 4 Liter Gas (bezogen auf Atmosphärendruck) je Stunde geleitet. Die Kontraktion steigt auf 50 %. Die Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen betragen 150 bis 150 g je cbm Gas, 40 - 90 g bestehen aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein durchfließendes erwärmtes Sammelgefäß ablaufen, etwa 50 g je cbm bestehen aus leicht flüchtigen Benzin, das in Dampfform mit dem Abgas weggetragen wird und mit Hilfe von aktiver Kohle oder auf andere Weise gewonnen werden kann, während der Rest der gebildeten Kohlenwasserstoffe Gas ist. Die Aktivität des Kontaktes bleibt bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur, z.B. in 4 Wochen um 5°, monatelang in der gleichen Höhe erhalten.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an Eisen oder Eisen-Mischkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Wassergas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drücken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über Eisen- oder Eisen-Mischkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt aus der Eisensalzlösung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat gefällt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 2.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt mit Kupfer aktiviert wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß der gefällte Kontakt nach Abtrennung der Flüssigkeit durch an sich bekannte Maßnahmen bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen und dann mit 1/10 bis 1/2 % Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat (bezogen auf das Eisen) imprägniert wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 4.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd und wasserstoffenthaltenden Gasen bei beliebigen Drücken und Temperaturen oberhalb 200° vorbehandelt wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 5.), dadurch gekennzeichnet, daß die durch den Kontakt im Kontaktraum herrschend anwesende Gasmenge im Verhältnis zum Volumen des Arbeitsdruckes erhöht wird.

7.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 6.), dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird wie der der Arbeitstemperatur entsprechende Wasserdampf-Sättigungsdruck.

Druck- und Vertriebsamt
in München-Kal.