



REICHSPATENTAMT  
**PATENTSCHRIFT**

695

— Nr 411216 —

KLASSE 12o GRUPPE 5

(F 52850 IV/1202)

**Dr. Franz Fischer und Dr. Hans Tropsch in Mülheim, Ruhr.**

**Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch katalytische Reduktion des Kohlenoxyds.**

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. November 1922 ab.

Es ist bekannt, daß man Kohlenoxyd mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Verbindungen, z. B. Methan, in Hochdruckapparaten in flüssige brennbare Stoffe alkoholischer und ölartiger Beschaffenheit verwandeln kann. Dazu werden Katalysatoren verwendet, die aus Metallen, Metallverbindungen oder Gemischen daraus bestehen und mit basischen Stoffen, wie den Hydroxyden oder Carbonaten von Kalium und Natrium aktiviert sein können (vgl. die Patentschriften 293787, 295202 und 295203). Den diesen Verfahren anhaftenden Nachteil der Kohlenstoffabscheidung hat man nach den angeführten Patentschriften bisher durch die Verwendung von Kontakten mit gutem Wärmeleitvermögen zu vermeiden gesucht.

Es wurde nun ein neuer Weg gefunden, die gewünschte Hauptreaktion derartig zu beschleunigen, daß für die Kohlenoxydspaltung unter Abscheidung von Kohlenstoff keine Zeit bleibt. Dieses besteht in der Verwendung ungewöhnlich starker Basen als Aktivierungsmittel, und zwar der Verbindungen des Rubidiums und des Cäsiums.

Diese Verbindungen können auch in beliebigen Gemischen untereinander oder mit anderen Stoffen angewendet werden. Ihre Wirkung ist außerdem nicht auf Deckverfahren beschränkt. Sie können auch in anderen Fällen, beispielsweise bei der Reduktion des Kohlenoxyds durch Wasserdampf mit oder ohne Anwendung von Druck, benutzt werden.

In welcher Weise die Stärke der Basen, auf die Alkohol-, insbesondere auf die Ölbildung von Bedeutung ist, läßt sich aus nachstehender Tabelle ersehen.

Eisenspäne mit	Öl/Std. ccm	Absolute Alkoholmenge ccm/Stunde	Öl+Alkohol absolut ccm/Stunde	
LiOH	0,0	0,2	0,2	40
NaOH	0,7	1,2	1,7	45
KOH	3,0	1,4	4,4	
RbOH	4,0	2,0	6,0	
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,0	0,7	0,7	
Sr(OH) <sub>2</sub>	0,0	2,0	2,0	50
Ba(OH) <sub>2</sub>	1,2	1,7	2,9	

Mit Rubidium werden außerordentlich hohe Werte an Öl und Alkohol erhalten, höher als mit allen anderen in der Tabelle angeführten Alkalien. Cäsium verhält sich ähnlich, wie Rubidium. Daß die Ursache in der Stärke der Basen liegt, sieht man auch an der Reihe Calcium-Strontium-Barium, bei welcher die stärkste Base ebenfalls die höchsten Werte an Öl liefert.

**Arbeitsbeispiele.**

Angewendet wurde ein Gas von der Zusammensetzung von 36 Prozent Kohlenoxyd, 59 Prozent Wasserstoff, 5 Prozent Stickstoff. Der Druck betrug bei allen Versuchen rund 134 Atm., die Temperatur einheitlich 420°.

der Kontakt bestand stets aus Eisenfeilspänen, die mit äquivalenten Mengen der verschiedenen Basen getränkt waren. Ein Teil Eisenfeilspäne wurde jeweils mit einem Teil der betreffenden Normallösung zusammen eingedampft und erhitzt. Dann war der Kontakt zum Einfüllen in die Vorrichtung fertig.

1. Versuch mit Natriumhydroxyd. Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck, wie angegeben. Durchgeströmte Gasmenge: 2200 l. Es entstanden auf den Kubikmeter 6,0 ccm Alkohol und 3,4 ccm Öl = 11,4 ccm. Bei mehrmaligem Durchströmen des Gases kann immer wieder Alkohol und Öl gewonnen werden.

2. Versuch mit Rubidiumhydroxyd. Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck, wie angegeben. Durchgeströmte Gasmenge: 770 l. Es entstanden auf den Kubikmeter 17,5 ccm Alkohol und 35,0 ccm Öl = 52,5 ccm Alkohol + Öl.

3. Versuch mit Calciumhydroxyd. Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck, wie angegeben. Durchgeströmte Gasmenge: 1660 l. Es entstanden auf den Kubikmeter 4,5 ccm Alkohol, kein Öl.

4. Versuch mit Bariumhydroxyd. Gaszusammensetzung, Temperatur und Druck, wie angegeben. Durchgeströmte Gasmenge: 1660 l. Es entstanden auf den Kubikmeter 9,6 ccm Alkohol und 11,5 ccm Öl = 21,1 ccm Alkohol + Öl.

Der Mangel an Proportionalität zwischen den Alkohol- und Ölausbeuten auf den Kubikmeter und denen der aufgeführten Tabelle

in der Stunde beruht darauf, daß mangels einer genauen Meßmethode für das unter Druck stehende einströmende Gas nur die in der Stunde abströmende Gasmenge gleichgehalten wurde. Aber das wesentliche ist trotzdem mit aller Schärfe zu sehen, nämlich, daß in allen Fällen die Ausbeute an Alkohol und Öl mit der Stärke der zur Aktivierung angewendeten Basen anwächst.

Was die Produkte angeht, so ist zunächst zu bemerken, daß diese anscheinend unabhängig von der Art der verwendeten Basen sind, mit der Einschränkung, daß bei schwachen Basen die Ölbildung wegfällt. Die sogenannten Alkohole, d. h. die in Wasser löslichen Teile, bestehen aus Alkoholen und Ketonen, das sogenannte Öl aus den in Wasser schwer und unlöslichen Teilen. Bezeichnend für das bei den Versuchen erhaltene Öl ist, daß es praktisch frei von Kohlenwasserstoffen ist. Im übrigen besteht es aus höheren Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und einer gewissen Menge an aliphatischen Säuren (vgl. dazu Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Bd. 56. S. 2428 ff.).

#### PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch katalytische Reduktion des Kohlenoxyds bei höherer Temperatur, besonders unter Druck, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren Verwendung finden, die Verbindungen des Rubidiums oder Cäsiums oder beider enthalten.