



AUSGEBEN AM
26. MAI 1934

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 597515

KLASSE 12^o GRUPPE 1^o3

G 78657 IVa/12^o

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 3. Mai 1934

Gewerkschaft Victor, Stickstoffwerke in Castrop-Rauxel^{*)}

**Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd-
und wasserstoffhaltigen Gasen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 29. Januar 1931 ab

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ver-
fahren zur Darstellung von Kohlenwasser-
stoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen
Gasen. Als Katalysatoren für derartige
5 Umsetzungen sind außer Metallen, wie
Chrom, Mangan, Wolfram, Uran, Kupfer,
Silber oder Mischungen derselben oder ihrer
Oxyde, hauptsächlich die Metalle der Eisen-
gruppe vorgeschlagen worden, gegebenenfalls
10 auch Metalle der Platingruppe. Je nach der
Art des verwendeten Katalysators und den
sonstigen Reaktionsbedingungen entstehen
hierbei entweder vorwiegend sauerstoffhaltige
Verbindungen, wie Alkohole, Ketone usw.,
15 oder in stärkerem Maße flüssige bzw. gas-
förmige Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man die ölbildende
Wirkung der Katalysatoren durch bestimmte
Beimischungen erhöhen kann. Zu diesem
20 Zweck hat man bisher Sauerstoffverbindungen
der Alkalien, insbesondere deren Oxyde bzw.
Hydroxyde oder Carbonate angewandt. Mit
derartig aktivierten Katalysatoren werden
jedoch unter Verwendung von kohlenoxyd-
25 und wasserstoffhaltigen Gasen Öle gewonnen,
die einen erheblichen Sauerstoffgehalt von
etwa 20% aufweisen. Sie enthalten also
beträchtliche Mengen Alkohole, Aldehyde,
Säuren, Ketone usw.

30 Man hat auch schon einen Zusatz von
Alkalichlorid zu derartigen Katalysatoren
vorgeschlagen, ohne daß sich jedoch hierbei

eine befriedigende Ausbeute an Kohlen-
wasserstoffen ergibt.

Andererseits hat man für die Zwecke der
35 Methanolsynthese bereits Katalysatoren vor-
geschlagen, die in der Hauptsache aus Oxyden
der Metalle der zweiten Gruppe des periodi-
schen Systems, wie Zink oder Magnesium, in
Mischung mit Oxyden anderer Metalle
40 (Chrom, Nickel, Kobalt usw.) bestehen, denen
Erdalkalihalogenuide zugesetzt sind.

Es wurde nun gefunden, daß ein Zusatz von
Halogeniden der Erdalkalien in geringen
Mengen zu einem aus Metallen der Eisen-
45 oder Platingruppe bestehenden Grundkataly-
sator die Bildung von Kohlenwasserstoffen
erheblich begünstigt.

Bei Verwendung der neuen Katalysatoren
entstehen fast ausschließlich Kohlenwasser-
50 stoffe vom Äthylen- bzw. Äthantyp. 85%
dieser Kohlenwasserstoffe sieden innerhalb
einer Grenze von 40 bis 200° C. Die Aus-
beute an Kohlenwasserstoffen, berechnet auf
die angewandte Kohlenoxydmenge, ist erheb-
55 lich höher als bei den bekannten Verfahren.
Der Sauerstoffgehalt des neuen Reaktions-
produktes beträgt höchstens 2%.

Bei Anwendung der bisher vorgeschlage-
nen, alkalisch reagierenden Aktivatorzusätze
zum Grundkatalysator entstehen ferner nicht
60 unerhebliche Mengen Säuren, und zwar
wasserlösliche sowohl wie wasserunlösliche.
Bei Anwendung der Halogenide der Erd-

^{*)} Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Alfred Braune in Castrop-Rauxel.



211

alkalien sind Säuren weder in dem Öl noch in der wasserlöslichen Schicht nachzuweisen. Außerdem besitzt das gebildete Öl keinerlei Löslichkeit in Wasser, während die mit den bisherigen Zusätzen erzeugten Öle nach den vorliegenden Literaturangaben eine Wasserlöslichkeit bis zu 10% aufweisen, die hauptsächlich auf die Anwesenheit von Alkoholen zurückzuführen ist.

Ferner zeigt sich, daß die Anwendung der genannten Erdalkalisalze unter sonst gleichen Bedingungen die Neigung der Eisenmetalle, Kohlenoxyd unter Kohlenstoffabscheidung zu zersetzen, weitgehend vermindert. Diese sonst stets auftretende Kohlenstoffabscheidung auf dem Katalysator mindert seine Wirksamkeit sehr schnell herab. Die neue Arbeitsweise gewährleistet eine wesentlich längere Lebensdauer des Katalysators.

Eine weitere unangenehme Begleiterscheinung bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, die man bei den bisher bekannten Arbeitsweisen in Kauf nehmen mußte, ist die Entstehung von paraffinartigen Verbindungen, die den Katalysator einhüllen und inaktiv machen und außerdem zu einem Zusammenbacken des Katalysators führen. Bei Anwendung der oben beschriebenen Zusätze wird die Entstehung dieser Verbindungen sehr verringert, die Neigung des Katalysators zum Zusammenbacken vermindert und infolgedessen ebenfalls eine längere Lebensdauer des Katalysators erzielt. Während beispielsweise der Katalysator bei Anwendung alkalisch reagierender Zusätze bereits nach 48 Stunden Betriebsdauer auf rund 20% seiner Anfangsleistung zurückgeht, ist derselbe Katalysator bei Anwendung von Calciumchlorid als Aktivator noch nach drei Tagen im Besitze seiner vollen Leistungsfähigkeit.

Beispiel

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Katalysators wird Eisenoxyduloxyd verwendet, das mit Wasserstoff bei etwa 500 bis 1000 at reduziert wird. 100 g des so erhaltenen metallischen Eisens, das eine große Oberfläche aufweist, werden nun mit einer Lösung, welche 0,1 bis 10% (zweckmäßigerweise 2,5%) CaCl_2 , bezogen auf das Eisen, enthält, zur Trocknung gebracht. Der so behandelte Katalysator wird in ein Kontaktrohr eingeführt und über denselben ein Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im richtigen Verhältnis, beispielsweise 1:2, enthält, geleitet. Man arbeitet zweckmäßig mit einem Druck von etwa 100 at, jedoch kann dieser auch niedriger oder höher liegen. Die Temperatur wählt

man nicht über 300 bis 350° C bei einem stündlichen Gasdurchsatz von etwa 1000 l und folgender Zusammensetzung des Ausgangsgases:

0,8 %	CO_2	65
31,0 %	CO	
66,8 %	H_2	
1,4 %	N_2	

Es werden rund 40% des als Kohlenoxyd eingebrachten Kohlenstoffes als Kohlenwasserstoffe erhalten. Diese Kohlenwasserstoffe von wasserhellem Aussehen haben folgende Konstanten:

$$d_{20} = 0,720. \quad 75$$

Siedebeginn 42° C.

Es gehen über		
bis 100° C	40 bis 60 %	
- 150° C	66 - 80 %	
- 200° C	85 - 95 %	80

Elementarzusammensetzung:

C	84,2 %	88,16 %	
H	14,6 %	15,23 %	
O	1,2 %	0,61 %	85

Die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in konzentrierter Schwefelsäure beträgt 15 bis 20%. Es handelt sich also vorwiegend um Kohlenwasserstoffe von Benzincharakter.

Eine besondere Eigenschaft des Katalysators ist die, daß bei Einhaltung der richtigen Temperatur bei der Synthese nur wenig Kohlenensäure und Methan entsteht, wie aus nachfolgender Endgasanalyse hervorgeht:

CO_2	1,9 %	95
C_nH_{2n}	1,9 %	
CO	25,5 %	
H_2	62,4 %	
C_2H_4	2,2 %	
CH_4	4,5 %	100
N_2	1,6 %	

Das Gas ist, wie ersichtlich, ohne weiteres zum nochmaligen Überleiten über den Kontakt zu verwenden. 105

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen unter Verwendung von Katalysatoren der achten Gruppe des periodischen Systems, wie Eisen, Nickel, Kobalt, Platin bzw. Mischungen oder Legierungen dieser Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß der lediglich aus den genannten Metallen bestehende Katalysator zur Aktivierung eine geringe Beimischung von Halogeniden der Erdalkalien enthält. 110