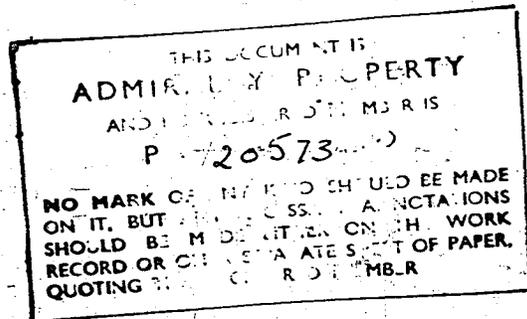


29. Februar 1944



An das
Reichspatentamt
Berlin SW 61
Gitschinerstr. 97-103

Betr.: E r f i n d e r n e n n u n g.
Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o.

Als Erfinder des von uns am 5. November 1942 angemeldeten
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen"
benennen wir die Herren

Direktor Professor Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat,
München 27, Scheinerstr. 5,

Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler,
Mülheim-Ruhr, Lembkestr. 6,

Dr. Karl-Heinz Ziesecke,
Mülheim-Ruhr, Kampstr. 15.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung nicht
beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenfor-
schung in Mülheim-Ruhr gemacht worden. Alle in diesem Institut ge-
machten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich nach der
Satzung uns zu. Dies ergibt sich aus
dem Vertrag von Herrn Geheimrat Fischer vom 7.3.1930 mit der Kaiser-
Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften und uns,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Helmut Pichler vom 1. April 1929
12. Juli 1930 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim-Ruhr,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. K.-H. Ziesecke vom 5. Januar 1940
mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr
und der Satzung unserer Gesellschaft vom 26. Oktober 1925.

Helmut Pichler

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

28. 2. 44

Dr. P./Wa.

Herrn
Patentanwalt Dr. A. Frank

Wisseldorf 10
Kleverstr. 31

Betr.: Ihr Schreiben vom 15.2.44 / 6013. St 62 438 IVd/120 "Verfahren
zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Zus. zu
Anmeldung St 61 125 vom 5.11.1942.

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

In Sachen der obigen Anmeldung sind wir der Ansicht, daß wir
uns mit den Wünschen des Reichspatentamtes einverstanden erklären können

Wir haben die Beschreibung den neuen Ansprüchen angepasst und
übersenden Ihnen die neugefasste Anmeldung mit Ansprüchen in 3-facher
Ausfertigung.

Mit den besten Wünschen für Ihre baldige vollständige
Genesung und

Heil Hitler!
Ihr sehr ergebener

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlen-
wasserstoffen nach Patent -
(St 61 125 IVd/12o) (Zusatz zum Patent
(Patentanmeldung St 61 125 IV d/12o).

Das Patent..... (Patentanmeldung St 61 125
IVd/ Klasse 12 o) hat ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen
und gasförmigen, beispielsweise verzweigten, Kohlenwasserstoffen
zum Gegenstand. Als Ausgangsgase dienen dabei Kohlenoxyd und
Wasserstoff und als Katalysator Thoriumoxyd, ggf. auf Trägern
oder in Gegenwart verdünnend wirkender Zusätze. Es wird inner-
halb eines Druck-Temperaturgebietes gearbeitet, das umschlossen
wird durch die Punkte 10 at - 430, 100 at - 425, und 1000 at -
350 und andererseits durch die Punkte 10 at - 600, 100 at -
600 und 1000 at - 600.

Es wurde nun gefunden, daß bei solchen Verfahren bei
Drucken oberhalb von 50 at, und zwar vorzugsweise oberhalb von
100 at, beim Arbeiten unterhalb der vorstehend angegebenen Tem-
peraturgrenzen, wobei diese - je nach der Aktivität des Kata-
lysatoren - um beispielsweise 10, 20, 50 oder bis zu 100
unterschritten werden können, eine unerwünschte Methanbildung
fast völlig und auch die Bildung höherer gasförmiger Kohlen-
wasserstoffe weitgehend zurückgedrängt ist. Es entstehen vor-
nehmlich flüssige verzweigte aliphatische, sowie auch cyclische
Kohlenwasserstoffe. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren die
Verwendung hochaktiver Thoriumkatalysatoren und/oder das Auf-
arbeiten des Synthesegases in mehreren Stufen bzw. im Kreislauf.

Besonders aktive Thoriumkatalysatoren für das vorliegende
Verfahren werden durch Fällung des wasserhaltigen basischen Kar-
bonats aus Thoriumsalzlösungen, beispielsweise mit Soda, ge-
wonnen. Das Thorium kann aber auch mit Ammoniak gefällt werden.
Wird mit Soda gefällt, dann ist es im allgemeinen wichtig,

Für eine weitgehende Auswaschung des aus dem voluminösen Niederschlag nicht leicht entfernbaren Alkalis Sorge zu tragen. Eine Anwesenheit von Alkali im Katalysator bedingt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, 1 g Kaliumkarbonat beispielsweise um rund 50 ° C. Ein derartiger Alkaligehalt ist jedoch günstig, wenn bei höheren Temperaturen zur Gewinnung grösserer Mengen an cyclischen, beispielsweise naphthenischen oder auch aromatischen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden soll.

Von Bedeutung ist bei der Herstellung des Thoriumkatalysators die Art der Vortrocknung. Das basische Thoriumkarbonat gibt beispielsweise sein Wasser und auch die Kohlensäure erst bei verhältnismässig hohen Temperaturen vollständig ab. Ein bei 300° getrockneter Kontakt hat ein wesentlich grösseres Schüttgewicht als ein bei 110° getrockneter Kontakt. Ein bei 300° getrockneter Kontakt führt zu bedeutend höheren Raum-Zeitausbeuten als ein bei 110° getrockneter Kontakt, der im übrigen dazu neigt, in den ersten Betriebstagen als Nebenprodukt - wenn auch in untergeordneter Masse - ~~ein~~ Dimethylether zu erzeugen.

Zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators oder auch zur Einsparung von Thorium ist es u.U. zweckmässig, Träger-substanzen oder auch verdünnend wirkende Stoffe, wie beispielsweise Kieselsäure, zuzusetzen.

Das Thorium ist bei dem vorliegenden Verfahren ein spezifisch wirkender Katalysator. Die Anwesenheit seltener Erden wie des Berylls, ist jedoch nicht schädlich. So könnte aufgeschlossener und wieder gefällter Konazitand für das Verfahren zur Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. Ein derartiger Katalysator brächte aber entsprechend dem niedrigen Thoriumgehalt geringere Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen als ein aus einer reinen Thoriumsalzlösung gewonnener Katalysator.

Als Ausgangsbasis können die verschiedenen Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, also Wassergas oder Kohlenoxydnitrure, aber auch Kohlenoxydnitrure Gase, Verwendung finden. Die grössten Ausbeuten werden dann erzielt, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff

in gleichen Verhältnis vorhanden sind, wie sie verbraucht werden. Dies ist beispielsweise bei einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch mit einem Verhältnis von etwa 1 : 0,8 der Fall. In derartigen Gas kann im normalen Wassergasgenerator durch Zusatz von Kohlenstaub (beispielsweise vom Ausgang der Synthese) zum Wasserdampf erzeugt werden.

Die Art der Wände des Kontaktapparates bzw. der Reaktionsrohre ist für den Ablauf der Umsetzungen ebenfalls von Wichtigkeit. Röhren aus gewöhnlichem Eisen sind nicht geeignet, weil sie zur Bildung von Kohlenstoff, von Carboynlen und von unverzweigten Kohlenwasserstoffen Anlaß geben. Eine Kupferauskleidung schützt vor diesen unerwünschten Reaktionen. Sehr günstig verhalten sich gegenüber der Synthese nicht ausgebleichte Röhren aus hochdrucklegiertem Stahl.

Die lichte Seite der Röhre kann wesentlich grösser gehalten werden als beispielsweise bei der Mitteldrucksynthese, da die hohen Gasdrücke für eine bessere Ableitung der Wärme sorgen und die Reaktion ein grösseres Temperaturgefälle innerhalb des Katalysators zulässt.

Die bei der Synthese anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind je nach den Synthesebedingungen sehr oder weniger ungesättigter Natur. Sie werden in alle ihrer Verwendung als Treibstoff zweckmässigerweise vorher hydriert, da das gesättigte Produkt nicht nur beständiger ist, sondern auch eine höhere Klopfestigkeit besitzt als das ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkt.

Unter Umständen, vor allem bei Verwendung feinkörniger Kontakte, welche in langer senkrechter Röhre von oben mit Gas beaufschlagt werden, wird je nach den Reaktionsbedingungen nach wochen- oder monatelangen Betrieb ein teilweises Absinken beobachtet, den der Kontakt des durchströmenden Gas blickt. Dies ist auf eine, wenn auch nur geringfügige, Bildung von Kohlenstoff zurückzuführen. Er kann durch Überleiten von Luft, beispielsweise bei Reaktions Temperatur, beseitigt werden. Der Kontakt behält nach dieser Behandlung seine Aktivität.

Ein für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe besonders geeignetes Arbeitsgebiet liegt bei Drucken von 200 - 500 at und darüber, wobei bei niedrigen Drucken im allgemeinen bei höheren Temperaturen gearbeitet wird als bei höheren Drucken. Es hat sich gezeigt, daß bei dem vorliegenden Verfahren beim Arbeiten bei höheren Drucken die Bildung der verzweigten Kohlenwasserstoffe begünstigt wird.

Ausführungsbeispiel.

Zur Herstellung des Katalysators wurde basisches Thorium-Karbonat aus einer verdünnten Thoriumnitratlösung mit Soda gefällt. Der Niederschlag wurde durch Waschen mit siedendem Wasser weitestgehend von Alkali befreit und hierauf bei 300 °C im Luftstrom getrocknet. Der Katalysator (Korngrösse 3 - 6 mm) wurde in ein senkrechtes, 25 mm weites Reaktionsrohr aus Sideromalstahl gefüllt. Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 75 cm, die Temperatur des Reaktionsofens 400 °C und der stündliche Gasdurchsatz 400 Ltr. Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff betrug im Anfangs- und Endgas 1 : 0,8. Bei einem Druck von 200 at konnten in einmaligem Durchgang des Gases durch den Ofen 39 % des Synthesegases umgesetzt werden. Es wurden dabei 152 g flüssige Produkte (einschließlich Gasol) je Tonne umgesetzten CO-H₂-Gemisches erhalten. Die C₄-Fraktion bestand zu 90 %, die C₅-Fraktion fast ausschliesslich aus Iso-Kohlenwasserstoffen. Die Aktivität des Kontaktes blieb monatelang erhalten. 90 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe siedeten unterhalb 180 ° und hatten bei vorschriftsmässigem Dampfdruck in rohem Zustand die Oktanzahl 80 und nach Hydrierung rund 90.

Patentansprüche.

1). Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen, verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentansmeldung St 61 125 IVd/120) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt wurden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfasste untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 - 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

2). Verfahren nach Anspruch 1, ~~xxxxx~~dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmässig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 - 400° - getrocknet wird.

3). Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf 10, Klever. Straße 31

Fernruf: W-ju
32784

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Düsseldorf, 15. Februar 1944

In der Antwort erbeten

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6013

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 Ivd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlen-
wasserstoffen; Zus. z. Anm. St 61 125" vom 5. Nov. 1942.

In obiger Sache hat das Reichspatentamt durch Mittei-
lung vom 11. Febr. 1944 entgegen dem Bescheid vom 30. Aug. 1943
den Termin zur Erledigung vom 30. März 1944 auf den

15. März 1944

vorverlegt und gleichzeitig auch die Beschleunigungsbestimmungen
der zweiten Verordnung über außerordentliche Maßnahmen auf dem
Gebiet des Patent- und Gebrauchsmusterrechts vom 12. Mai 1943 hin-
gewiesen.

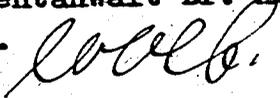
Eine Abschrift des Amtsbescheides vom 30. August 1943
wurde Ihnen schon am 1. Okt. 1943 mit der Bitte um Stellungnahme
zugesandt.

Es ist beabsichtigt, diese Stellungnahme Herrn Dr. Frank,
der sich z. Zt. im Sanatorium Sonnenhof in Jannowitz (Riesengeb.),
auf dem Wege zur Genesung befindet, zur Weiterbearbeitung zuzulei-
ten; weswegen die baldige Übermittlung Ihrer Stellungnahme nach
hier sehr erwünscht ist.

Da Herr Dr. Frank für seine Arbeit auch die Vorgänge be-
nötigt, sollen ihm diese zusammen mit Ihrer Äußerung übersandt wer-
den. Bedauerlicherweise wurden nun unsere Akten bei dem Terroran-
griff auf Düsseldorf vernichtet, so daß wir jetzt gezwungen sind,
uns Ihre Akte zur Entnahme von Abschriften auszubitten.

b.w.

Wir bitten Sie daher, uns diese für diesen Zweck ~~uns~~ einige Tage zur Verfügung zu stellen. Wenn Sie deren Übersendung durch die Post für untunlich halten, sind wir auch bereit, die Akte durch einen ~~einen~~ Boten abholen zu lassen. Für sorgfältige Aufbewahrung und baldmögliche Rückgabe werden wir selbstverständlich Sorge tragen.-

Mit Deutschem Gruß !
Patentanwalt Dr. A. Frank
I.A. 

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

16. November 1943

Herrn
Patentanwalt Dr. A. Frank
Düsseldorf
Kleverstr. 31

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/120
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen."
Erstreckung des Schutzrechtes auf das General-
gouvernement gemäss § 2 der Verordnung vom 30.6.1943.

Unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 27.10.d.J. bitten
wir Sie, dem Reichspatentamt zu erklären, dass das mit obiger
Anmeldung erstrebte Schutzrecht auf das Generalgouvernement
erstreckt werden soll.

Heil Hitler!

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt
Düsseldorf

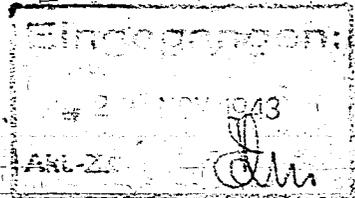


Mitgl. des NSRB

Postanschrift des Absenders: Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf 10, Klever Straße 31. Fernruf: 32784 br

Studien- und Verwertungs-Düsseldorf, 19. Nov. 1943
Gesellschaft m.b.H.,

M ü l h e i m a.d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.



Ihr Zeichen	Ihr Schreiben vom	In der Antwort erbeten Mein Zeichen	Mein Schreiben vom
	16.11.43	6013	27.10.43

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Anm. St 61 125"
vom 5. November 1942.

Auftragsgemäß habe ich dem Reichspatentamt
gegenüber die Erklärung abgegeben, daß das mit
obiger Anmeldung erstrebte Schutzrecht auf das
Generalgouvernement erstreckt werden soll.

Gleichzeitig übersende ich Ihnen meine Ko-
stenrechnung und bitte Sie höflich um Überwei-
sung des Betrages auf mein Postscheckkonto
Essen Nr. 394 55.-

Heil Hitler!

Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A. *Frank*

2 Anlagen:
Eingabendurchschlag
Kostenrechnung

Dr. Adolf Frank
Patentanwalt
Düsseldorf

Düsseldorf, den 18. November 1943
Klever Str. 31

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n SW 61,

Gitschiner Str. 97 - 103.

St 62 438 Iva/12 o

Studien- und Verwertungs-G.m.b.H.

"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen; Zus. z. Anm. St 61 125"

Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouvernement
gemäß § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943

Hiermit wird gebeten, das mit obiger Anmeldung
erstrebte Schutzrecht auf das

Generalgouvernement

zu erstrecken.-

Der Patentanwalt

Dr. A. Frank

Im Auftrage:

6013

br

Dr. Adolf Frank
Patentanwalt
Düsseldorf

Düsseldorf, den 27. Oktober 1943
Klever Str. 31.

*Frank von 61 125
H. Frank*

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

Mülheim a.d. Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Eingegangen:

28. OKT. 1943

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlen-
wasserstoffen; Zus. z. Anm. St 61 125" vom 5. Nov. 1942.
Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouvernement
gemäß § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943.

Durch Verordnung vom 30. Juni 1943 über das Patent-
und Gebrauchsmusterrecht im Generalgouvernement kann das mit
obiger Anmeldung erstrebte Schutzrecht durch eine dem Reichs-
patentamt gegenüber abzugebende schriftliche Erklärung auf das
Generalgouvernement erstreckt werden.

Falls Sie die Erstreckung auf das Generalgouvernement
wünschen, bitte ich um baldige Mitteilung.

An Kosten würden Ihnen für das erste Schutzrecht
RM. 10,00 und für ~~das~~ jedes weitere Schutzrecht je RM. 8,00
entstehen.-

Heil Hitler !



Patentanwalt

6013

br

Dr. Adolf Frank
Patentanwalt
Düsseldorf

Düsseldorf, den 1. Oktober 1943
Klever Str. 31.

Eingegangen: 4. OKT. 1943 Akt-Z.

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVa/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlen-
wasserstoffen; Zus. z. Anm. St 61 125" vom 5. Nov. 1942.

In obiger Sache ist der als Abschrift beigefügte
Amtsbescheid vom 30. August 1943 eingegangen, der bis zum
30. März 1944

zu erledigen ist.

Ich bitte Sie höflich um Stellungnahme zu den
Vorschlägen des Prüfers zwecks Verwertung bei der Erledigung
des Amtsbescheides.-

Heil Hitler!



Patentanwalt

1 Anlage:

Bescheidabschrift

6013

br.

Abschrift!

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 30. August 1943

St 62 438 IVd/12 o

Studien- u. Verwertungs-G.m.b.H.

Auf die Eingabe vom 3. Mai 1943.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen **s e c h s** Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Der Anspruch 1 obiger Eingabe wird vom Patentbegehren der Hauptanmeldung mitumfaßt, stellt also keine Weiterbildung oder Verbesserung des älteren Verfahrens dar (§ 10 des Patentgesetzes). Er ist also im Rahmen einer Zusatzanmeldung nicht gewährbar.

Das gleiche gilt für den Anspruch 3, da in der Hauptanmeldung gefällte Kontaktmassen erwähnt sind und das Auswaschen des Alkalis aus solchen den Regelfall darstellt.

Anspruch 2 konnte der Patenterteilung zugrunde gelegt werden. Jedoch wäre er als Abänderung des Verfahrens der Hauptanmeldung, die im Oberbegriff genau zu kennzeichnen ist, zu fassen.

Anspruch 4 konnte gewährt werden in folgender Fassung:

"Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte verwendet werden, die bei oberhalb 200°, vorzugsweise bei 300 - 400°, im Luftstrom getrocknet wurden."

In seiner jetzigen Fassung gefährdet er die Einheitlichkeit der Anmeldung.

Anspruch 5 kann als Anspruch 3 verbleiben.

Es ist die Beschreibung den Ansprüchen anzupassen und die Erfindernennung einzureichen.

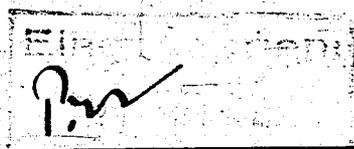
Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Dr. Schmidt.

6015

Dr

**Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf**



Mitglied des R.P.B.

W

Ihr Zeichen Ihr Schreiben vom ~~Mein Zeichen~~ ~~Mein Schreiben vom~~ **Düsseldorf**
6013 19. Mai 1943

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942

Ich gestatte mir, Ihnen in obiger Sache meine Kostenrechnung zu überreichen.-

Heil Hitler!

Patentanwalt.

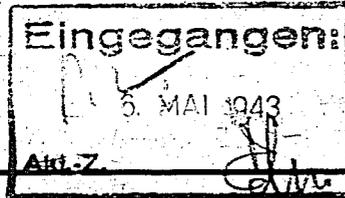
Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,
Mülheim Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Anlage: Kostenrechnung.

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf



Mitglied des NSRB

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

br

6013

4. Mai 1943

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

Nach Rücksprache mit Herrn Dr. P i c h l e r
habe ich dem Reichspatentamt den aus der Anlage ersicht-
lichen Schriftsatz und neue Patentansprüche eingereicht.
Es ist nunmehr die weitere Stellungnahme der
Prüfungsstelle abzuwarten.-

Heil Hitler !

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Patentanwalt

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Anlagen:

Schriftsatzdurchschlag (doppelt)
Neue Patentansprüche

Fernruf: 23862

Düsseldorf, den 3. Mai 1943

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n ST 61,

Gitschiner Str. 97 - 103.

St 62 438 IVd/12 o

Studien- und Verwertungs-G.m.b.H.

Anlagen: Neue Patentansprüche (doppelt)

Auf den Amtsbescheid vom 20. Januar 1943

Es werden hiermit neue Patentansprüche 1 bis 5 mit der Bitte überreicht, sie der weiteren Prüfung der Anmeldung zugrunde zu legen.

Weil der bisherige Hauptanspruch zwei verschiedene Erfindungsgedanken nebeneinander enthielt (nämlich erstens das Arbeiten in einem bestimmten Druck-Temperatur-Bereich als Optimum im Rahmen des durch das Hauptpatent erfaßten Bereichs und zweitens das Unterschreiten der im Hauptpatent angegebenen Temperaturgrenze), wurde er bei der Neufassung entsprechend unterteilt, so daß neue Ansprüche 1 und 2 entstanden sind.

Der Vorschlag des bisherigen Anspruchs 2 wurde in den neuen Anspruch 1 aufgenommen, so daß sich ein besonderer Anspruch hierfür erübrigt.

Auf die Aufrechterhaltung der bisherigen Ansprüche 3 und 4 wird verzichtet.

Die Ansprüche 5, 7 und 14 wurden als Ansprüche 3 bzw. 4 und 5 neuer Zählung aufrechterhalten.

6013
-/br

Der bisherige Anspruch 6 soll aus der vorliegenden Anmeldung ausscheiden. Die Anmelderin behält sich vor, seinen Inhalt in einer besonderen Anmeldung unter Inanspruchnahme des 5. November 1942 als Eingangstag weiterzuverfolgen.

Die bisherigen Ansprüche 8 bis 13 sind gestrichen worden.

Bei der Neufassung der aufrechterhaltenen Ansprüche wurde die Hinweise des Amtsbescheides vom 20. Januar ds. Js. betr. Einheitlichkeit der Erfindung berücksichtigt.

Patentanwalt

6013

3. 5. 1943

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M u l h e i m a. d. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 380° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorteilhaft oberhalb von 100 at, und zwar vorzugsweise bei Drucken von 200 bis 500 at - und im Bereiche der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfasste untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 bis 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmäßig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 bis 400° - getrocknet wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

3. Mai 1943

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen mit hohem Gehalt an zyklischen Verbindungen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at bis 480°, 100 at bis 425° und 1000 at bis 350° und andererseits durch die Punkte 10 ab bis 600°, 100 at bis 600° und 1000 at bis 600°, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumkarbonat, enthält.

6015

-/br

3. Mai 1943

Patentanspruch

Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen mit hohem Gehalt an zyklischen Verbindungen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at bis 480°, 100 at bis 425° und 1000 at bis 350° und andererseits durch die Punkte 10 ab bis 600°, 100 at bis 600° und 1000 at bis 600°, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumkarbonat, enthält.

6015

-/tr

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorteilhaft oberhalb von 100 at, und zwar vorzugsweise bei Drucken von 200 bis 500 at - und im Bereiche des unterstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfaßte untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 bis 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmäßig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese, ^{bei Temperatur} oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 bis 400° - getrocknet wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

6013

3. 5. 1943

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorteilhaft oberhalb von 100 at, und zwar vorzugsweise bei Drucken von 200 bis 500 at - und im Bereiche des unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfaßte untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 bis 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmäßig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese ^{bei Temperatur} oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 bis 400° - getrocknet wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

6013

3. 5. 1943

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:

28. APR. 1943

Art.-Z.



Mitglied des I.S.R.B.

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

br

6013

22. April 1943

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

Auf Grund der gestrigen Besprechung mit Herrn
Dr. P i c h l e r habe ich gemäß beigefügtem Durch-
schlage vorsorglich eine zweimonatige Nachfrist zur Er-
ledigung des Amtsbescheides vom 20. Januar 1943 erbeten.

Heil Hitler !

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

A. Frank
Patentanwalt

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

M ü l h e i m a.d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

1 Anlage:

Eingabendurchschlag

Fernruf: 23862

G0177 12.41

Düsseldorf, den 22. April 1943

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n S 7 6 1,

Gitschiner Str. 97/103.

St 62 438 IVd/12 o

Studien- und Verwertungs-G.m.b.H.

Auf den Amtsbescheid vom 20. Januar 1943

Die Anmeldung soll im Sinne der Anregungen des obigen Amtsbescheides geteilt werden, wobei der durch die Entgegenhaltungen des Amtsbescheides nachgewiesene Stand der Technik berücksichtigt werden soll.

Zum Einreichen neuer entsprechend umgearbeiteter Unterlagen sowie der durch die Ausscheidungen von Ansprüchen erforderlich werdenden Neuanmeldungen wird hiermit vorsorglich eine Frist bis etwa zum

30. Juni 1943

erbeten, die aber nach Möglichkeit nicht voll ausgenutzt werden soll.*

Patentanwalt

6013

-/br



Mitglied des RSRB

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Ihr Zeichen: Ihr Schreiben vom: Mein Zeichen: Mein Schreiben vom: Düsseldorf Dr
6013 26.1. + 1.3.43 24. März 1943

Beitritt: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

In dieser Sache habe ich vorsorglich eine Nach-
frist von einem Monat nachgesucht. Einen Durchschlag die-
ses Fristgesuches füge ich bei.
Ich bitte Sie höflich um rechtzeitige Zusendung
Ihrer Stellungnahme.-

Heil Hitler !

Patentanwalt

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

M ü l h e i m a.d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

1 Anlage:
Eingabendurchschlag

Fernruf: 23862

G0177 12. 41

Dr. A. Frey
Patentanwalt
Düsseldorf
Linnestraße 9

Düsseldorf, den 24. März 1943

An das
Reichspatentamt,
B e r l i n SW 61,

Gitschiner Str. 97 - 103.

St 62 438 IVd/12 o

Studien- und Verwertungs-G.m.b.H.

Auf den Amtsbescheid vom 20. Januar 1943

Zur Erledigung des obigen Amtsbescheides
wird hiermit eine Nachfrist von etwa
e i n e m M o n a t

erbeten.

Dieses Fristgesuch wird mit außergewöhnlicher Inanspruchnahme der Erfinder begründet, deren Weisungen bei der Bescheiderledigung berücksichtigt werden sollen. -

Patentanwalt

6013

br

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf Bismarckstraße 6

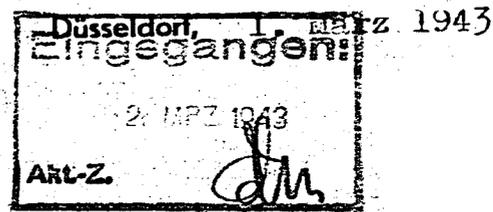


Mitglied des RSRB

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Fernruf: br
23862

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.



Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

6013

Mein Schreiben vom

26.1.43

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

Im Anschluß an mein obiges Schreiben übersende
ich Ihnen hiermit einen Lichtbildabzug der französischen
Patentschrift Nr. 843 847.

Ich bitte Sie höflich, gleichzeitig mit Ihrer
Stellungnahme die Seiten 103 (Band 7) und 492 (Band 11)
der Zeitschrift "Brennstoffchemie" mitzusenden.-

Bei der Patentschrift = Heil Hitler!
Personensammlung.

A. Frank
Patentanwalt

1 Anlage:

Patentschrift

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf Bismarckstraße 6

Eingetragen:

128 JAN 1943

Akt-Z.

Frank



Mitglied des RPA

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Fernruf: br
23862

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Düsseldorf, 26. Januar 1943

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6013

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

In obiger Sache ist der als Lichtpause beigefügte
Amtsbescheid vom 20. Januar 1943 eingegangen, der bis zum
25. März 1943

zu erledigen ist.

Die entgegengehaltene französische Patentschrift
Nr. 843 847 habe ich bestellt und werde sie Ihnen sofort
nach Eingang zusenden.-

Heil Hitler !

Dr. Frank

Patentanwalt

1 Anlage:

Amtsbescheid (Lichtpause)

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 20. Januar 1943
Güterstr. 97 - 103
Telefon 30 43 21

Diffenzeichen: St 62.438 IVd/ 12 o

Zur

Anmelder: Studien- und Verwertungs... Herrn Patentanwalt

Dr. A. Frank

in Düsseldorf

Wortliche Angaben sind bei aller Eingabe
und Zeichnungen erforderlich.

Reichspatentamt
Postfach 1159
Postfach 1159
Postfach 1159

Telefon: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Jahr Zeichen: 6013

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen", eingegangen am 5. November 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Zunächst wird darauf hingewiesen, daß die vorliegende Anmeldung eine ganze Anzahl von Abänderungen der Arbeitsweise bzw. Weiterbildung der Arbeitsweise nach der Hauptanmeldung St 61 125 IVd/12 o enthält. Diese Abänderungen und Weiterbildungen verlaufen in so verschiedener Richtung, daß sie nicht in einer Zusatzanmeldung behandelt werden können. Entweder muß die vorliegende Anmeldung weitgehend in eine Reihe von Zusatzanmeldungen zur bisherigen Stamm Anmeldung aufgeteilt werden oder es muß das Zusatzverhältnis zur Hauptanmeldung gelöst werden. Aber auch dann erscheint die Einheitlichkeit noch nicht in allen Fällen gegeben.

Zu den Ansprüchen 1 - 3 wird bemerkt, daß diese sich teilweise mit der Arbeitsweise nach der Hauptanmeldung decken. Es kann aber hier nur der Teil noch unter Schutz gestellt werden, der nicht von der Hauptanmeldung umfaßt wird. Es ist daher eine entsprechende Änderung des Anspruchs erforderlich, wobei die Ansprüche 2 und 3 offenbar fortfallen können. Auch die Verwendung von Trägerstoffen ist in der Hauptanmeldung bereits vorgesehen, kann also nicht mehr geschützt werden.

Die Ansprüche 5 und 6 sind unter sich uneinheitlich, können offenbar nicht beide in einer Anmeldung behandelt werden. Zu den Ansprüchen 7 und 8 wird bemerkt, daß das Trocknen von Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen allgemein üblich ist. Auch die Verwendung eines Luftstromes hierzu stellt nichts Eigenartiges dar. Die Ansprüche 7 und 8 müssen daher auf das Trocknen bei bestimmten Temperaturen beschränkt werden.

Zum Anspruch 9 wird bemerkt, daß das Regenerieren von Katalysatoren für die Kohlenwasserstoffsynthese mit Luft also verdünntem Sauerstoff bereits aus der Brennstoffchemie, Band 7, Seite 103 und Band 11, Seite 492 bekannt ist. Die Anwendung derartiger Regenerierungsweisen auf reine Thoriumoxydkatalysatoren bietet nichts Eigenartiges.

Auch die Verwendung von Gasen, die entsprechend dem Verbrauch bei der Synthese auf ein bestimmtes Kohlenoxyd-wasserstoffverhältnis eingestellt sind, bietet gegenüber der

G. D. G.

Einschreiben

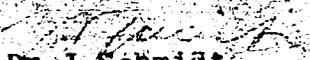
H3I. Pat. 45
11.1942.50000

französischen Patentschrift 843 847 nichts Neuesartiges, da aus dieser bereits bekannt ist, daß Katalysatoren bei der Kohlenwasserstoffsynthese vorteilhaft mit Gasen betrieben werden, deren Kohlenoxydwasserstoffverhältnis etwa dem jeweiligen Verbrauch entspricht.

Die Nachhydrierung der anfallenden Kohlenwasserstoffe gemäß Anspruch 11 stellt ebenfalls nichts Eigenartiges dar, da der Sachkundige nicht ausreichend beständige Benzine ohne erfinderische Tätigkeit durch Hydrierung stabilisieren kann.

Die Ansprüche 12 und 13 erscheinen nicht gefährlich, da sie nur rein negative Merkmale enthalten und überdies sich die Abwesenheit von Elementen der Eisen-Gruppe bei Synthesen unter hohen Drücken ohne weiteres zur Vermeidung einer Kohlenstoffabscheidung empfiehlt. Bedenken gegen den Anspruch 14 bestehen zunächst nicht.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o


Dr. J. Schmidt

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

8. Januar 1943

Herrn

Patentanwalt Dr. A. Frank
Düsseldorf
Bismarckstr. 6

Betr.: Ihr Schreiben vom 6.12.1942. / 6013 und 6014.
St 62 438 IVd/120 "Verfahren zur katalytischen Herstellung
von Kohlenwasserstoffen."
St 62 439 IVd/120 "Verfahren zur katalytischen Herstellung
von vorzugsweise verzweigten KW-stoffen"

Als Anlage geben wir Ihnen die uns eingesandten Vollmachten
unterschriftlich vollzogen wieder zurück.

Heil Hitler!

Anlage

Durchschrift

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:

24. DEZ. 1942

Akt-Z.



Mitglied des RSRB

Ihr Zeichen Ihr Schreiben vom Mein Zeichen Mein Schreiben vom Düsseldorf br
6013 + 6014 21. Dez. 1942

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVd/12 ovom 5. Nov. 1942
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasser-
stoffen; Zus. z. Anm. St 61 125 IVd/12 o"
Deutsche Patentanmeldung St 62 439 IVd/12 o vom 5. Nov. 42
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise
verzweigten Kohlenwasserstoffen."

Hiermit bitte ich Sie höflich um Unterzeichnung
der beigefügten Vollmachten mit Ihrer Firmenunterschrift
und um Rücksendung zwecks Weitergabe an das Reichspatent-
amt. -

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
M ü l h e i m a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Heil Hitler !

Patentanwalt

2 Anlagen:

~~Vertreter-Vollmachten~~
z. Unterschrift u. Rücksendung.

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:

6. NOV 1942



Mitglied des RPS

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6013

Düsseldorf
5. November 1942

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen
nach Patent (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) Zusatz
zum Patent (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o).

Ich gestatte mir, Ihnen in obiger Sache meine Kostenrechnung zu überreichen.-

Heil Hitler!

Dr. Frank

Patentanwalt.

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

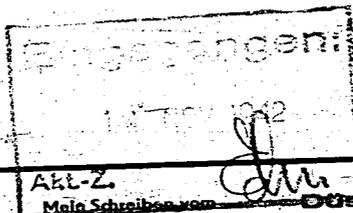
M ü l h e i m R u h r

~~Kaiser-Wilhelm-Platz 2~~

Anlage: Kostenrechnung.

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf



Mitglied des NSRB

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Akt-Z.

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

br

6013

13. November 1942

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung vom 3. November 1942
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasser-
stoffen; Zus. z. Anm. St 61 125 IVd/12 o."

Die obige Patentanmeldung ging am
5. November 1942
beim Reichspatentamt ein und erhielt das Aktenzeichen
St 62 438 IVd/12 o.-

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Heil Hitler !
Patentanwalt Dr. A. Frank
I.A. *[Signature]*

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

Mülheim a.d. Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:

5. NOV 1942



Mitglied des RSRB

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

W

6013

4. November 1942

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen
nach Patent (St 61 125 IVd/120) Zusatz zum Patent
(Pat. Anm. St 61-125 IVd/120)

Hiermit überreiche ich Ihnen zwei Durchschläge der in-
zwischen eingereichten Anmeldungsunterlagen für Ihre Akten.-

Heil Hitler !

Patentanwalt.

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,

M ü l h e i m a . d . R u h r

~~Kaiser-Wilhelm-Platz 2.~~

Anlagen: Anmeldungsunterlagen
(doppelt).

Fernruf: 23862

3. November 1942

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach Patent (St 61 125 IVd/12o)
(Zusatz zum Patent (Pat. Ann. St 61 125 IVd/12o)

Das Patent (Patentanmeldung St 61 125 IVd/ Klasse 12 o) hat ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen und gasförmigen, beispielsweise verzweigten, Kohlenwasserstoffen zum Gegenstand. Als Ausgangsgase dienen dabei Kohlenoxyd und Wasserstoff und als Katalysator Thoriumoxyd, gegebenenfalls auf Trägern oder in Gegenwart verdünnend wirkender Zusätze. Es wird innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes gearbeitet, das umschlossen wird durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350°, und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°.

Es wurde nun gefunden, daß beispielsweise bei solchen Verfahren ^{bei Drucken} oberhalb von 50 at, und zwar vorzugsweise oberhalb von 100 at, beim Arbeiten im Bereich der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen, wobei diese - je nach der Aktivität des Katalysators - um beispielsweise 10°, 20°, 50° oder bis zu 100° unterschritten werden können, eine unerwünschte Methanbildung fast völlig und auch die Bildung höherer gasförmiger Kohlenwasserstoffe weitgehend zurückgedrängt wird. Es entstehen vornehmlich flüssige ^{verzweigte} vorzugsweise aliphatische, sowie auch zyklische Kohlenwasserstoffe. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren die Verwendung hochaktiver Thoriumkatalysatoren und/oder das Aufarbeiten des Synthese-

gases in mehreren Stufen bzw. im Kreislauf.

Besonders aktive Thoriumkatalysatoren für das vorliegende Verfahren werden durch Fällung des wasserhaltigen basischen Karbonats aus Thoriumsalzlösungen, beispielsweise mit Soda, gewonnen. Das Thorium kann aber auch mit Ammoniak gefällt werden. Wird mit Soda gefällt, dann ist es im allgemeinen wichtig, für eine weitgehende Auswaschung des aus dem voluminösen Niederschlag nicht leicht entfernbaren Alkalis Sorge zu tragen. Eine Anwesenheit von Alkali im Katalysator bedingt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, 1 % Kaliumkarbonat beispielsweise um rd. 50° C. Ein derartiger Alkaligehalt ist jedoch günstig, wenn bei höheren Temperaturen zur Gewinnung größerer Mengen an zyklischen, beispielsweise naphthenischen oder auch aromatischen Kohlenwasserstoffen, gearbeitet werden soll.

Von Bedeutung ist bei der Herstellung des Thoriumkatalysators die Art der Vortrocknung. Das basische Thoriumkarbonat gibt beispielsweise sein Wasser und auch die Kohlensäure erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vollständig ab. Ein bei 300° getrockneter Kontakt hat ein mehr als doppelt so großes Schüttgewicht als ein bei 110° getrockneter Kontakt. Ein bei 300° und höheren Temperaturen vortrockneter Kontakt erzeugt bei der Synthese beispielsweise bei 150 at und $400 - 420^{\circ}$ fast ausschließlich höhere verzweigte aliphatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe, während ein bei 110° vortrockneter Kontakt unter diesen Bedingungen von Druck und Temperatur in den ersten Betriebstagen dazu neigt, als Nebenprodukt - wenn auch in untergeordnetem Maße - Dimethyläther zu erzeugen.

Zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators oder auch zur Einsparung von Thorium ist es u.U. zweckmäßig, Trägersubstanzen oder auch verdünnend wirkende Stoffe wie beispielsweise Kieselgur zuzusetzen.

Das Thorium ist bei dem vorliegenden Verfahren ein spezifisch wirkender Katalysator. Die Anwesenheit seltener Erden, wie die des Cers, ist jedoch nicht schädlich. So konnte aufgeschlossener und wieder gefällter Monaziteand für das Verfahren zur Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. Ein derartiger Katalysator brachte aber entsprechend dem niedrigen Thoriumgehalt geringere Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen als ein aus einer reinen Thoriumsalzlösung gewonnener Katalysator.

Als Ausgangsgase können die verschiedensten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, also Wassergas, oder kohlenoxydreichere, aber auch kohlenoxydärmere Gase Verwendung finden. Die größten Ausbeuten werden dann erzielt, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff in gleichem Verhältnis vorhanden sind, wie sie verbraucht werden. Dies ist beispielsweise bei einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von etwa 1 : 0,8 der Fall. Ein derartiges Gas kann im normalen Wassergasgenerator durch Zusatz von Kohlensäure (beispielsweise vom Endgas der Synthese) zum Wasserstoff^{dampf} erzeugt werden.

Die Art der Wände des Kontaktapparates bzw. der Reaktionsrohre ist für den Ablauf der Umsetzungen ebenfalls von Wichtigkeit. Rohre aus gewöhnlichem Eisen sind nicht geeignet, weil sie zur Bildung von Kohlenstoff, von Karbonylen und von unverzweigten Kohlenwasserstoffen Anlaß geben. Eine Kupferauskleidung schützt vor diesen unerwünschten Umsetzun-

gen, sie begünstigt aber die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe u.U. in einem vorzeitigen Stadium, beispielsweise die Hydrierung von Iso-Buten, das sonst auf verschiedene Weise zu flüssigen Kohlenwasserstoffen führen würde, zu Iso-Butan. Sehr günstig verhalten sich gegenüber der Synthese nicht ausgekleidete Rohre aus hochlegiertem Stahl, wie Sicromal, V₂A u.a.m.

Die lichte Weite der Rohre kann wesentlich größer gehalten werden, ^{als} ~~wenn~~ beispielsweise bei der Mitteldrucksynthese, da die hohen Gasdrücke für eine bessere Ableitung der Wärme sorgen und die Reaktion ein größeres Temperaturgefälle innerhalb des Katalysators zuläßt.

Die bei der Synthese anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind je nach den Synthesebedingungen mehr oder weniger ungesättigter Natur. Sie werden im Falle ihrer Verwendung als Treibstoff zweckmäßigerweise vorher hydriert, da das gesättigte Produkt nicht nur beständiger ist, sondern auch eine höhere Klopffestigkeit besitzt als das ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkt. Während des Ablaufes der Synthesereaktion ist es, wie oben dargelegt, u.U. vorteilhaft, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Dies kann durch Vermeidung hydrierend wirkender und kohlenstoffbildender Metalle geschehen, ferner durch das Arbeiten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und durch Vermeidung eines Wasserstoffüberschusses im Synthesegas.

U.U., vor allem bei Verwendung feinkörniger Kontakte, welche in langer senkrechter Schicht von oben mit Gas beaufschlagt werden, wird je nach den Arbeitsbedingungen nach wochen- oder monatelangem Betrieb ein Steigen des Wi-

derstandes beobachtet, den der Kontakt dem durchstromenden Gas bietet. Dies ist auf eine, wenn auch nur geringfügige Bildung von Kohlenstoff zurückzuführen. Er kann durch Überleiten von Luft beispielsweise bei Reaktionstemperatur, beseitigt werden. Der Kontakt behält nach dieser Behandlung seine Aktivität.

Ein für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe besonders geeignetes Arbeitsgebiet liegt bei Drucken von 200 - 500 at und darüber und Temperaturen von 350 - 450° C, wobei bei niedrigen Drucken im allgemeinen bei höheren Temperaturen gearbeitet wird als bei höheren Drucken. Es hat sich gezeigt, daß bei dem vorliegenden Verfahren beim Arbeiten bei höheren Drucken die Bildung der verzweigten Kohlenwasserstoffe begünstigt wird.

Ausführungsbeispiel.

Zur Herstellung des Katalysators wurde basisches Thoriumkarbonat aus einer verdünnten Thoriumnitratlösung mit Soda gefällt. Der Niederschlag wurde durch Waschen mit siedendem Wasser weitgehendst von Alkali befreit und hierauf bei 300° C im Luftstrom getrocknet. Der Katalysator (Korngröße 3 - 6 mm) wurde in ein senkrechtes 25 mm weites Reaktionsrohr aus Siromalstahl gefüllt. Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 75 cm, die Temperatur des Reaktionsofens 400° C und der stündliche Gasdurchsatz 400 Liter. Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff betrug im Anfangs- und Endgas 1 : 0,8. Bei einmaligem Durchgang des Gases durch den Ofen wurden 39 % des Synthesegases umgesetzt und je Neben-umgesetztes CO-H₂ - Gemisch 152 g flüssige Kohlenwasserstoffe,

16 g C₄-Kohlenwasserstoffe (mit 90 % Iso-Kohlenwasserstoffen) und 7 g C₃ - Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Aktivität des Kontaktes blieb monatelang erhalten. 90 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe siedeten unterhalb 180° und hatten bei vorschriftsmäßigem Dampfdruck in rohem Zustand die Oktanzahl 80 ^{einer} und nach ~~der~~ Hydrierung rund 90.-

Patentansprüche

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12o) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorzugsweise oberhalb von 100 at - und im Bereiche der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird, wobei diese - je nach der Aktivität des Kontaktes - um beispielsweise 10°, 20°, 50° oder bis zu 100° unterschritten werden können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken von 200 - 500 at und darüber gearbeitet wird

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Thoriumkatalysatoren durch Füllung aus Thoriumsalzlösungen hergestellt werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Thoriumkatalysatoren Trägersubstanzen bzw. verdünnend wirkende Stoffe zugesetzt werden.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung des Gehaltes der flüssigen Kohlenwasserstoffe an zyklischen Verbindungen mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumkarbonat enthält.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe vor seiner Verwendung bei der Synthese bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 200° vorzugsweise bei 300 bis 400°, getrocknet wird.

8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vortrocknung des Katalysators in einem Luftstrom erfolgt.

9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhaltung der Aktivität des Katalysators in gewissen Abständen, spätestens bei beginnender störender Kohlenstoffabscheidung, eine Regeneration des Katalysators durch Überleiten von verdünntem Sauerstoff, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei der Temperatur der Synthese durchgeführt wird.

10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsgas der Synthese ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch Verwendung findet, das die beiden Komponenten im ungefähren Verhältnis des Verbrauchs bei der Synthese, beispielsweise im Verhältnis 1 CO : 07 - 1 H₂ enthält.

11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe zur Erhöhung ihres Wertes als Motortreibstoff in an sich bekannter Weise hydriert werden.

12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeute an flüssigen verzweigten Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems gearbeitet wird.

13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeuten anflüssigen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von eine ^{vorzeitige} ~~verzugsweise~~ Hydrierung der Syntheseprodukte begünstigenden Elementen, wie von Kupfer, gearbeitet wird.

14.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentmeldung St 61 125 IVd/12c) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorzugsweise oberhalb von 100 at - und im Bereiche der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird, wobei diese - je nach der Aktivität des Kontaktes - um beispielsweise 10°, 20°, 50° oder bis zu 100° unterschritten werden können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken von 200 - 500 at und darüber gearbeitet wird

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Thoriumkatalysatoren durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen hergestellt werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Thoriumkatalysatoren Trägersubstanzen bzw verdünnend wirkende Stoffe zugesetzt werden.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung des Gehaltes der flüssigen Kohlenwasserstoffe an zyklischen Verbindungen mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumkarbonat enthält.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe vor seiner Verwendung bei der Synthese bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 200° vorzugsweise bei 300 bis 400°, getrocknet wird.

8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vortrocknung des Katalysators in einem Luftstrom erfolgt.

9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhaltung der Aktivität des Katalysators in gewissen Abständen, spätestens bei beginnender störender Kohlenstoffabscheidung, eine Regeneration des Katalysators durch Überleiten von verdünntem Sauerstoff, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei der Temperatur der Synthese durchgeführt wird.

10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsgas der Synthese ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch Verwendung findet, das die beiden Komponenten im ungefähren Verhältnis des Verbrauchs bei der Synthese, beispielsweise im Verhältnis 1 CO : 0,7 - 1 H₂ enthält.

11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe zur Erhöhung ihres Wertes als Motortreibstoff in an sich bekannter Weise hydriert werden.

12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeute an flüssigen verzweigten Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems gearbeitet wird.

13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeuten anflüssigen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von eine vorzeitige Hydrierung der Syntheseprodukte begünstigenden Elementen, wie von Kupfer, gearbeitet wird.

14.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

3. November 1942

Geheim!

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen nach Patent (St. 61 125 IVd/120)
(Zusatz zum Patent (Pat. Ann. St. 61 125 IVd/120)

Das Patent (Patentanmeldung St. 61 125 IVd/ Klasse 12 o) hat ein Verfahren zur Herstellung von flüssigen und gasförmigen, beispielsweise verzweigten, Kohlenwasserstoffen zum Gegenstand. Als Ausgangsgase dienen dabei Kohlenoxyd und Wasserstoff und als Katalysator Thoriumoxyd, gegebenenfalls auf Trägern oder in Gegenwart verdünnend wirkender Zusätze. Es wird innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes gearbeitet, das umschlossen wird durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350°, und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und 1000 at - 600°.

Es wurde nun gefunden, daß ~~beispielsweise~~ bei solchen Verfahren ^{bei Drucken} oberhalb von 50 at, und zwar vorzugsweise oberhalb von 100 at, beim Arbeiten im Bereich der unteren ~~vorstehend~~ angegebenen Temperaturgrenzen, wobei diese - je nach der Aktivität des Katalysators - um beispielsweise 10°, 20°, 50° oder bis zu 100° unterschritten werden können, eine unerwünschte Methanbildung fast völlig und auch die Bildung höherer gasförmiger Kohlenwasserstoffe weitgehend zurückge- drängt wird. Es entstehen vornehmlich flüssige ^{verzweigte} ~~vorzugsweise~~ aliphatische, sowie auch zyklische Kohlenwasserstoffe. Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren die Verwendung hochaktiver Thoriumkatalysatoren und/oder das Aufarbeiten des Synthese-

gases in mehreren Stufen bzw. im Kreislauf.

Besonders aktive Thoriumkatalysatoren für das vorliegende Verfahren werden durch Fällung des wasserhaltigen basischen Karbonats aus Thoriumsalzlösungen, beispielsweise mit Soda, gewonnen. Das Thorium kann aber auch mit Ammoniak gefällt werden. Wird mit Soda gefällt, dann ist es im allgemeinen wichtig, für eine weitgehende Auswaschung des aus dem voluminösen Niederschlag nicht leicht entfernbaren Alkalis Sorge zu tragen. Eine Anwesenheit von Alkali im Katalysator bedingt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, 1 % Kaliumkarbonat beispielsweise um rd. 50° C. Ein derartiger Alkaligehalt ist jedoch günstig, wenn bei höheren Temperaturen zur Gewinnung größerer Mengen an zyklischen, beispielsweise naphthenischen oder auch aromatischen Kohlenwasserstoffen, gearbeitet werden soll.

Von Bedeutung ist bei der Herstellung des Thoriumkatalysators die Art der Vertrocknung. Das basische Thoriumkarbonat gibt beispielsweise sein Wasser und auch die Kohlensäure erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen vollständig ab. Ein bei 300° getrockneter Kontakt hat ein mehr als doppelt so großes Schüttgewicht als ein bei 110° getrockneter Kontakt. Ein bei 300° und höheren Temperaturen vorgetrockneter Kontakt erzeugt bei der Synthese beispielsweise bei 150 at und 400 - 420° fast ausschließlich höhere verzweigte aliphatische und naphthenische Kohlenwasserstoffe, während ein bei 110° vorgetrockneter Kontakt unter diesen Bedingungen von Druck und Temperatur in den ersten Betriebstagen dazu neigt, als Nebenprodukt - wenn auch in untergeordnetem Maße - Dimethyläther zu erzeugen.

Zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators oder auch zur Einsparung von Thorium ist es u.U. zweckmäßig, Trägersubstanzen oder auch verdünnend wirkende Stoffe wie beispielsweise Kieselgur zuzusetzen.

Das Thorium ist bei dem vorliegenden Verfahren ein spezifisch wirkender Katalysator. Die Anwesenheit seltener Erden, wie die des Cers, ist jedoch nicht schädlich. So konnte aufgeschlossener und wieder gefällter Monazitsand für das Verfahren zur Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. Ein derartiger Katalysator brächte aber entsprechend dem niedrigen Thoriumgehalt geringere Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen als ein aus einer reinen Thoriumsalzlösung gewonnener Katalysator.

Als Ausgangsgase können die verschiedensten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, also Wassergas, oder kohlenoxydreichere, aber auch kohlenoxydärmere Gase Verwendung finden. Die größten Ausbeuten werden dann erzielt, wenn Kohlenoxyd und Wasserstoff in gleichem Verhältnis vorhanden sind, wie sie verbraucht werden. Dies ist beispielsweise bei einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis von etwa 1 : 0,8 der Fall. Ein derartiges Gas kann in normalen Wassergasgenerator durch Zusatz von Kohlensäure (beispielsweise vom Endgas der Synthese) zum Wasserstoff^{dampf} erzeugt werden.

Die Art der Wände des Kontaktapparates bzw. der Reaktionsrohre ist für den Ablauf der Umsetzungen ebenfalls von Wichtigkeit. Rohre aus gewöhnlichem Eisen sind nicht geeignet, weil sie zur Bildung von Kohlenstoff, von Karbonylen und von unverzweigten Kohlenwasserstoffen Anlaß geben. Eine Kupferauskleidung schützt vor diesen unerwünschten Umsetzun-

gen, sie begünstigt aber die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe u.U. in einem vorzeitigen Stadium, beispielsweise die Hydrierung von Iso-Buten, das sonst auf verschiedene Weise zu flüssigen Kohlenwasserstoffen führen würde, zu Iso-Butan. Sehr günstig verhalten sich gegenüber der Synthese nicht ausgekleidete Rohre aus hochlegiertem Stahl, wie Sicromal, V₂A u.a.m.

Die lichte Weite der Rohre kann wesentlich größer gehalten werden, ^{als} ~~wenn~~ beispielsweise bei der Mitteldrucksynthese, da die hohen Gasdrücke für eine bessere Ableitung der Wärme sorgen und die Reaktion ein größeres Temperaturgefälle innerhalb des Katalysators zulässt.

Die bei der Synthese anfallenden flüssigen Kohlenwasserstoffe sind je nach den Synthesebedingungen mehr oder weniger ungesättigter Natur. Sie werden im Falle ihrer Verwendung als Treibstoff zweckmäßigerweise vorher hydriert, da das gesättigte Produkt nicht nur beständiger ist, sondern auch eine höhere Klopffestigkeit besitzt als das ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende Produkt. Während des Ablaufes der Synthesereaktion ist es, wie oben dargelegt, u.U. vorteilhaft, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Dies kann durch Vermeidung ~~hydrierend wirkender und~~ kohlenstoffbildender Metalle geschehen, ferner durch das Arbeiten bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen und durch Vermeidung eines Wasserstoffüberschusses im Synthesegas.

U.U., vor allem bei Verwendung feinkörniger Kontakte, welche in langer senkrechter Schicht von oben mit Gas beaufschlagt werden, wird je nach den Arbeitsbedingungen nach wochen- oder monatelangem Betrieb ein Steigen des Wi-

derstandes beobachtet, den der Kontakt dem durchströmenden Gas bietet. Dies ist auf eine, wenn auch nur geringfügige Bildung von Kohlenstoff zurückzuführen. Er kann durch Überleiten von Luft beispielsweise bei Reaktionstemperatur, beseitigt werden. Der Kontakt behält nach dieser Behandlung seine Aktivität.

Ein für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe besonders geeignetes Arbeitsgebiet liegt bei Drucken von 200 - 500 at und darüber und Temperaturen von 350 - 450° C, wobei bei niedrigen Drucken im allgemeinen bei höheren Temperaturen gearbeitet wird als bei höheren Drucken. Es hat sich gezeigt, daß bei dem vorliegenden Verfahren beim Arbeiten bei höheren Drucken die Bildung der verzweigten Kohlenwasserstoffe begünstigt wird.

Ausführungsbeispiel.

Zur Herstellung des Katalysators wurde basisches Thoriumkarbonat aus einer verdünnten Thoriumnitratlösung mit Soda gefällt. Der Niederschlag wurde durch Waschen mit siedendem Wasser weitgehendst von Alkali befreit und hierauf bei 300° C im Luftstrom getrocknet. Der Katalysator (Korngröße 3 - 6 mm) wurde in ein senkrechtes 25 mm weites Reaktionsrohr aus Sidermalstahl gefüllt. Die Schichtlänge des Kontaktes betrug 75 cm, die Temperatur des Reaktionsofens 400° C und der stündliche Gasdurchsatz 400 Liter. Das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff betrug im Anfangs- und Endgas 1 : 0,8. Bei einmaligem Durchgang des Gases durch den Ofen wurden 39 % des Synthesegases umgesetzt und je Neben umgesetztes CO-H₂ - Gemisch 152 g flüssige Kohlenwasserstoffe,

16 g C₄-Kohlenwasserstoffe (mit 90 % Iso-Kohlenwasserstoffen) und 7 g C₃ - Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Aktivität des Kontaktes blieb monatelang erhalten. 90 % der flüssigen Kohlenwasserstoffe siedeten unterhalb 180° und hatten bei vorschriftsmäßigem Dampfdruck in rohem Zustand die Oktanzahl 80 und nach ^{einer} ~~der~~ Hydrierung rund 90.-

Patentansprüche

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
H. C. L. h. e. i. n. e. d. R. u. h. r.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxiden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 380° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at 600° und 1000 at - 600°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorteilhaft oberhalb von 100 at, und zwar vorzugsweise bei Drucken von 200 bis 500 at - und in Bereichen der letzteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfaßte untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 bis 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmäßig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 bis 400° - getrocknet wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-