

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf, Bismarckstraße 6



Mitglied des RSRB

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

Fernruf:
23862

-/W



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

Düsseldorf, 18. April 1941

Eingegangen:

19. APR. 1941.

Akt-Z.

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom
6.3.1941

Mein Zeichen
6004

Mein Schreiben vom

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 56 470 IVd/12 o
"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe"

Unter Bezugnahme auf verschiedene Besprechungen obiger Angelegenheit mit Ihrem Herrn Dr. Pichler überreiche ich Ihnen absprachegemäß einen Entwurf für eine neue Anspruchsfassung sowie einen Entwurf für eine neue Beschreibung, die diese neue Anspruchsfassung berücksichtigt.

Durch die neue Anspruchs- und Beschreibungsfassung dürften die Bedenken des Amtsbescheides vom 27. Sept. 1941 behoben sein, worauf in dem von Ihnen einzureichenden Begleitschreiben an das Reichspatentamt hinzuweisen wäre.

Es dürfte sich empfehlen, zu der neu entgegeng gehaltenen franz. Patentschrift 660 133 und zu der deutschen Patentschrift 524 468 (vergl. vorletzten Absatz des Amtsbescheides) Stellung zu nehmen und die Vorzüge und die fortschrittliche Neuwirkung des angemeldeten Verfahrens gegenüber dem Bekannten kurz zu erläutern, bzw. darzulegen, warum diese Schrifttumsstellen den Gegenstand der jetzigen Ansprüche nicht vorwegnehmen.

Ferner schlage ich vor, den Antrag auf mündliche Verhandlung vor der Prüfungsstelle vorsorglich zu wiederholen, denn es läßt sich noch keineswegs mit Sicherheit voraussehen, ob die Prüfungsstelle für Klasse 12 o nunmehr die neue Anspruchsfassung ohne weiteres genehmigt.

Ich bitte, die Verzögerung der Erledigung dieser Angelegenheit höflich zu entschuldigen, da schon seit mehreren Wochen einige Herren meines Büros erkrankt sind und es mir nicht gelungen ist, Aushilfskräfte zu erhalten.

Heil Hitler!

Dr. Adolf Frank
Patentanwalt.

Anlagen:
Entwürfe (doppelt).

DIN A4
4 40 3000

Entwurf

St 56 470 IVd/12 o.

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

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.B. 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 bis 35 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch erhalten werden, und zwar während eines Zeitraumes von etwa 8 Tagen, während nach dieser Zeit die Katalysatoren noch weniger liefern. 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 Kohlen-

6004

-/w

oxyd-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 Eisenthlorid, 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 Leistungsfähigkeit der Kontakte beobachtet wird. Verwendet man ein Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch im Verhältnis 3 : 2, dann werden 130 bis 150 g Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas erhalten, während noch etwas kohlenoxydreichere Gasgemische, wie Gase mit 2 $\text{CO} : 1 \text{ H}_2$ 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. Ein Eisenkontakt mit obigem Gehalt an Cu bleibt praktisch ein "Eisen"-Kontakt, weil das die Synthese bewirkende Metall lediglich das Eisen ist.

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 ebensó wirtschaftliche Ausbeuten an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen wie z.B. Kobalt-Thorium-Kontakte.

Die Erfindung bezieht sich somit auf Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe

aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck bei höheren Temperaturen über Eisenkatalysatoren, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind oder über in wesentlichen kobaltfreien Eisen- oder solchen kobaltfreien Eisenmischkatalysatoren, bei denen lediglich das Eisen hydrierend wirkt.

Die Erfindung besteht in dem Vorschlage, bei derartigen Verfahren den Eisenkontakt vor seiner Verwendung mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich unter solchen Drücken vorzubehandeln, die wesentlich unterhalb des Synthesedruckes liegen, beispielsweise bei Atmosphärendruck.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist, abgesehen von den 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.

Außer dem im Beispiel genannten Eisen-Kupferkontakt können auch Fällungskontakte verwendet werden, die nur aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen, ferner solche, die außer Eisen oder Eisen und Kupfer noch beispielsweise Manganverbindungen oder Verdünnungsmittel, wie beispielsweise Kieselgur enthalten. Derartige Zusätze erhöhen u.U. die Aktivität oder die Lebensdauer der Katalysatoren. Der die Kohlenoxydhydrierung bewirkende Bestandteil ist aber auf Grund der vorliegenden Erfindung das Eisen.

Für die Aktivität des Kontaktes ist ferner sein Gehalt an Alkali von Bedeutung. Je nach dem beabsichtigten Sonderzweck des Katalysators wählt man den Alkaligehalt verschieden hoch. Beabsichtigt man vornehmlich flüssige Kohlenwasserstoffe herzustellen, dann setzt man dem Eisenkontakt zweckmäßig nur wenige zehntel Prozente an Alkali, beispielsweise $1/4\%$ K_2CO_3 zu.

Derartige Katalysatoren zeichnen sich unter den angegebenen Arbeitsbedingungen des vorliegenden Verfahrens durch besonders hohe Lebensdauer aus. Ein Zusatz größerer Mengen an Alkali begünstigt andererseits die Bildung von bei Zimmertemperatur festen Paraffinkohlenwasserstoffen. Bei Kontakten, die durch Fällung mit Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat hergestellt wurden, kann der gewünschte Alkaligehalt durch unvollständiges Waschen des von der Mutterlauge befreiten Niederschlages erreicht werden. Unter Umständen aber wird es, um über den Alkaligehalt des Kontaktes genau Bescheid zu wissen, zweckmäßig sein, ihn zunächst möglichst vollständig durch Waschen bzw. Extraktion vom Alkali zu befreien und dann die gewünschten Mengen an Alkali zuzusetzen. An die an sich bekannte zusätzliche Verwendung anderer Kohlenoxyd hydrierender Metalle, wie Kobalt oder Nickel, die selbständig eine Synthese bewerkstelligen könnten, ist hierbei nicht gedacht.

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.

Ausführungsbeispiel 1

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 Al-

kalifreiheit 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 gearbeitet, 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 130 bis 150 g je cbm Gas. 80 bis 90 g bestehen aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein druckfestes erwärmtes Sammelgefäß ablaufen, etwa 50 g je cbm bestehen aus leicht flüchtigem 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 Gasol ist. Die Aktivität des Kontaktes bleibt bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur, z.B. in 4 Wochen um 5°, monatelang in der gleichen Höhe erhalten.

Ausführungsbeispiel 2

Der Eisenkatalysator wird aus einer wässrigen Eisennitratlösung durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt. Der Niederschlag wird bis zur Alkalifreiheit gewaschen und hierauf mit 1 % K_2CO_3 versetzt und getrocknet. Vor der Inbetriebnahme unter Druck wird der Katalysator durch 24 Stunden bei 1/10 Atm. mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 1) bei 325° formiert. Hierauf wird der Kontakt mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 2) (4 Liter je 10 g Fe und Stunde) bei einem Druck von 15 Atmosphären und einer Temperatur von 230° in Betrieb genommen. Es

ent 6004

entstehen 150 g feste, flüssige und leicht verflüssigbare Kohlenwasserstoffe, von denen $\frac{2}{3}$ bei Zimmertemperatur fest sind. Die Reaktionstemperatur kann durch etwa 4 Wochen konstant gehalten werden und muß dann zur Konstanthaltung des Umsatzes allmählich erhöht werden.

Entwurf

St 56 470 IVd/12 o

Städien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck bei höheren Temperaturen über Eisenkatalysatoren, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich unter solchen Drücken vorbehandelt wird, die wesentlich unterhalb des Synthesedruckes liegen, beispielsweise bei Atmosphärendruck.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontakt-raum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird wie der der Arbeitstemperatur entsprechende Wasserdampfsättigungsdruck.

R

6004

-/w