

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 15. Juni 1943
Stiftener Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Offenzeichen: St 58 896 IVa/12 o

Geschäftsnummer P.N.: 18 075

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto, 1/159
Post Girokonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

An
die Studien- und Verwer-
tungs-Gesellschaft m. b. H.

in Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz Nr. 2

Ihr Zeichen: -.-

B e s c h l u ß

Auf die Anmeldung der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft
m. b. H. in Mülheim-Ruhr

wird ein vom 7. Juli 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung: "Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen unter erhöhtem Druck"

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer **738091**

Die ~~Priorität der Anmeldung in~~

~~von~~ ~~ist in Anspruch genommen.~~
Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung
abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen
und Mähren erstrecken soll.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

J. J. J. J.

G. D. S.

Empf. - Beh.
Zuständige Dienststelle.

mit Zahlungsbelehrung
" - Verdr. Pat. 10 a
" - " - Pat. - Verw. 52

418 pat. 16 a (N) (neu)
7.1940.15000

Anmerkungen zum Patenterteilungsbefehl

Nach § 11 des Patentgesetzes ist für jedes Patent bei Beginn des dritten und jedes folgenden Jahres der Patentdauer eine Jahresgebühr nach dem Tarif zu entrichten.

Mit der Zustellung des anliegenden Patenterteilungsbefehles werden die Gebühren für die Jahre fällig, die vor dem Tage dieser Zustellung angefallen haben. Der Beginn der Patentdauer (Anfangstag des 1. Jahres) ist im Erteilungsbefehl angegeben. Der Patentinhaber ist hiernach in der Lage, selbst festzustellen, ob und welche Jahresgebühren fällig geworden sind.

Die weiteren Gebühren werden jedesmal am Anfangstag des betreffenden Jahres fällig. Dieser Tag ist auch in der später noch zugehenden Patenturkunde vermerkt.

Bei Zusatzpatenten fallen die Jahresgebühren fort.

Die Patentjahresgebühren sind binnen zwei Monaten nach eingetretener Fälligkeit unter Angabe der Patentnummer und der Bestimmung (Patentjahresgebühr) gebührenfrei an das Reichspatentamt, Amtsstufe, zu entrichten.

Wird innerhalb der zwei Monate nicht gezahlt, so gibt das Reichspatentamt dem Patentinhaber Nachricht, daß das Patent erloscht, wenn die Gebühr nicht binnen drei Monaten nach Zustellung der Nachricht entrichtet wird.

Die Höhe der einzelnen Jahresgebühren ist aus dem nachstehenden Tarif ersichtlich:

3. Jahresgeb.	30 RM	9. Jahresgeb.	200 RM	15. Jahresgeb.	700 RM
4. "	30 "	10. "	250 "	16. "	800 "
5. "	50 "	11. "	325 "	17. "	900 "
6. "	75 "	12. "	400 "	18. "	1000 "
7. "	100 "	13. "	500 "		
8. "	150 "	14. "	600 "		

Zu Pat. 16 a (A)
8.1942.10000

Sobald

420

Sobald die Patentschrift gedruckt vorliegt, wird eine Urkunde über das Patent übersandt werden.

Wird die Lieferung von Patentschriften gewünscht, so empfiehlt sich sofortige Bestellung (unter Angabe der Zahl der benötigten Stücke), damit danach die Höhe der Auflage bei Erteilung des amtlichen Druckauftrages bemessen werden kann. Geht die Bestellung nicht innerhalb der nächsten zehn Tage ein, so entsteht die Gefahr, daß die gewünschte Menge nicht geliefert werden kann, weil der Vorrat nicht ausreicht.

Der Preis der einzelnen Patentschrift beträgt 0,90 RM, beim Bezuge von mindestens 20 Stück einer Nummer 0,45 RM.

Auszug aus dem Patentgesetz vom 5. Mai 1936.

§ 11 Absatz 7

Wenn der Anmelder oder Patentinhaber keine Bedürftigkeit nachweist, können ihm die Gebühren für die Bekanntmachung und für das dritte bis sechste Jahr bis zum Beginn des siebenten gestundet und, wenn das Patent innerhalb der ersten sieben Jahre erlischt, erlassen werden.

§ 14 Absatz 1

Erklärt sich der Patentinhaber oder der in der Rolle (§ 24) als Patentinhaber Eingetragene dem Reichspatentamt gegenüber schriftlich bereit, jedermann die Benutzung der Erfindung gegen angemessene Vergütung zu gestatten, so ermäßigen sich die für das Patent nach Eingang der Erklärung fällig werden den Jahresgebühren auf die Hälfte des im Tarif bestimmten Betrages. Die Wirkung der Erklärung, die für ein Hauptpatent abgegeben wird, erstreckt sich auf sämtliche Zusatzpatente. Die Erklärung ist unwiderruflich. Sie ist in die Patentrolle einzutragen und einmal im Patentblatt bekanntzumachen.

Urkunde

über die Erteilung des Patents

738 091

Für die in der angefügten Patentschrift dargestellte Erfindung ist in dem gesetzlich vorgeschriebenen Verfahren

der Studien- und Verwertungs-G.m.b.H. in Mülheim, Ruhr

ein Patent erteilt worden, das in der Rolle die oben angegebene Nummer erhalten hat.

Das Patent führt die Bezeichnung

~~Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck~~

und hat angefangen am 7. Juli 1939.

Reichspatentamt

Die Patentgebühr wird in jedem Jahre fällig am 7. Juli.

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 738 091

KLASSE 12^o GRUPPE 1 03

St 58896 IVd/12 0

✱ **Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,** ✱
sind als Erfinder genannt worden

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H. in Mülheim, Ruhr

**Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff-
enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck**

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Juli 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungskontakte sind billig und in jeder Menge leicht
5 zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie mußten bei verhältnismäßig hohen Temperaturen verwendet werden und lieferten bei
10 nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei
15 zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke von Vorteil ist. Auch durch geeignete Zusätze, z. B. von Kupfer, oder durch vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu verbessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so

geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vor-
gezogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Verfah- 25
ren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 200 bis 300°, besonders wirksam und unter besonders großer Lebensdauer der Kontakte durchfüh- 30
ren kann, wenn man Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren verwendet, die vorher mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei
35 Drucken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser beson- 40
ders niedrigen Formierungsdrücke bei gleichzeitiger Anwendung von höheren Tempera-

turen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

- 5 Man kann annehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als Formierung bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbide entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

10 Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens, ohne die katalytischen Eigenschaften zuzusetzen zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, daß Kohlenäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Dies bei der Umsetzung von Eisenoxyl mit Kohlenoxyl entstehende Kohlenäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gasen möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxydhydratung Kohlenäure, welche bis zu 60% am Überströmungsrohr vorhanden sein kann, nicht mehr zu trennen.

15 Das optimale Reaktionsstemperegebiet liegt bei einer etwas niedrigeren Synthesenstarttemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 200 bis 240°C durch, während die beste Syntheseanfangstemperatur bei 220 bis 230°C liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung am Gemälgerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Synthesen eingeführt.

Ausführungsbetrieb

20 Aus einem Eisenpulverdampf wurde durch Fällung ein Eisenpulver hergestellt, der neben geringen zehnfachen Mengen Alkali die weiteren Zusätze zugefügt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Ausrückhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325°C während der Dauer von 24 Stunden je Kilogramm Eisen mit stündlich 400 l Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand er zur Kohlenoxydhydratung Verwendung, wobei ein Synthesegas benützt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8 : 1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235°C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so daß praktisch ein voll-

kommener Kohlenoxydumsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO-H₂-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes bei gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20 bis 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₄ und C₅ Kohlenwasserstoffe), dessen angesäugte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß von der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoffausbeute sind aus nachfolgenden Angaben hervor-

25 zu ziehen. Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 235°C 24 Stunden lang mit stündlich 4 l eines CO-H₂-Gemisches (je 70 g Fe) vorbehandelt, das auf 1 Teil Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mußten unmittelbar auf 260 bis 280°C hochgeschaltet werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erhaltenen Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

30 Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 15 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 24 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur mußte jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxydumsatzes wöchentlich um 2 bis 3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 bis 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse mußte während der ersten 35 3. Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 25°C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigen war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zugrunde liegen (0,1 kg/qcm, 325°C, stündlich 400 l CO je Kilogramm Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden), dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte

erreicht wird
 Kohlenwasser-
 D—H₂ Gemis-
 Betriebsmo-
 kontaktes
 ir noch un-

Kohlenwasser-
 1 Teil aus-
 s eine zieml-
 Etwa 20
 (cm) bestan-
 wasserstoff-
 le für die Ho-
 Polymerben-

andlungsdruck
 dabei verwe-
 erstoffausbeu-
 den Angaben

bei 15 kg/qcm
 it stündlich 41
 10 g Fe₂O₃
 Kohlenoxyd
 Während der
 r bei 230
 Die Tempe-
 260 bis 280
 i diesen Tem-
 isbeuten noch

r unter den
 m vorbehand-
 lgenden Syn-
 ein befriedi-
 Die Arbeits-
 haltung eines
 tzes wöchent-
 den.

ysator unter
 qcm, so war
 o bis 235 C
 D-Umsetzung
 ibender Um-
 der ersten
 nperatur um
 Innerhalb
 Monate war
 C nötig, so
 res die Ar-
 °C zu s-1

nkatalysator
 deite, w
 beispie
 C, stund
 dlungsdr
 d der S
 llkomm
 ei la

innerhalb einer Betriebszeit von nicht als
 3 Monaten die Arbeitstemperatur in keiner
 Weise erhöht zu werden.

Die als Formierung bezeichnete Kohlen-
 oxydvorbereitung des Eisenkatalysators und
 die Kohlenwasserstoffsynthese sind zwei Vor-
 gänge, welche zur Erzielung optimaler Wir-
 kungen und Ausbeuten bei verschiedenen Ar-
 beitsbedingungen durchgeführt werden müs-
 10 sen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhält-
 nisse mögen die nachfolgenden Angaben
 dienen:

I. Katalysatorformierung

a) Gaszusammensetzung

Man verwendet am besten reines CO oder
 ein CO, das durch inerte Gase verdünnt
 ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern
 20 weniger gute Ergebnisse, und zwar um so
 schlechtere, je weniger CO und je mehr H₂
 im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-
 25 Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen.
 Am besten werden CO-Drucke verwendet, die
 nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen
 (z. B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Ar-
 beits-temperatur liegt oberhalb von 230° C.
 Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis
 35- 350° C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so
 40 schnell wie möglich über den Kontakt strei-
 chen, damit der Partialdruck der in diesem
 Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein
 bleibt.

II. Kohlenwasserstoffsynthese

a) Gaszusammensetzung

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlen-
 oxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten
 Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und
 50 H im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 ent-
 halten.

b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird ober-
 55 halb des Atmosphärendruckes gearbeitet. Die

besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrucken
 von etwa 10 bis 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren
 60 liegt die Synthesetemperatur zwischen 200
 und 300 C, wobei diese Temperatur gerade
 nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein be-
 friedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe
 der Synthese kann die Arbeitstemperatur all-
 65 mählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen
 die Gase mit dem Katalysator erheblich län-
 70 ger in Berührung bleiben als bei der Formie-
 rung. Während bei dieser Vorbereitung
 die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering ge-
 wählt wird, gilt für die Synthese das Gegen-
 teil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen,
 75 die Aufenthaltsdauer proportional zur Druck-
 erhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen
 mit mannigfachen Zusätzen bei den verschie-
 80 densten Arbeitstemperaturen und Gaszusam-
 mensetzungen bereits in Vorschlag gebracht
 worden sind, hat man die grundsätzliche
 Wichtigkeit der im vorstehenden eingehend
 beschriebenen Formierung bisher nicht er-
 85 kannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die
 großen Vorteile hingewiesen worden, die sich
 in ganz überraschender Weise ergeben, wenn
 die Eisenkontakte unter vermindertem Druck
 und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten
 mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt
 90 werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren
 95 Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und
 Wasserstoff enthaltenden Gasen unter er-
 höhtem Druck, insbesondere von 10 bis
 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbe-
 100 sondere von 200 bis 300°, unter Verwen-
 dung eines Eisen- oder Eisenmischkataly-
 sators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder
 kohlenoxydhaltigen Gasen bei Tempera-
 turen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt
 worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß
 105 man einen Katalysator verwendet, der bei
 Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweck-
 mäßig bei Drucken, die einen kleinen
 Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbe-
 handelt wurde. 110

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

20. Januar 1943

An die

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten.

Betr.: St 58 896 IVa/120.

Das Reichapatentamt teilte uns mit Schreiben vom 12. d. M.
mit, dass die vorstehende Patentsummlung am 21. Januar 1943
im Patentblatt veröffentlicht wird.

425

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Gustafstr. 97 - 103
Telefon: 17 48 21

12.1.43

Patentnr.: St 50 81 IV 1/10

Erfinder:

Patentnr.:
AKL-Z.

Die vorstehende Patentanmeldung wird

am ~~12.1.1943~~ 21. JAN. 1943

im Patentblatt veröffentlicht.

Prüfungstelle für Stoffe 120

3.2.

Pat. 15 a
1 041.15000

Regierungs

Schaefer