

20. August 1941

L/Kz.-Stud.

E i n s c h r e i b e n !

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Deutsche Anmeldung St 58 896 IVd/120.

Auf das Schreiben vom 21. Juli d. Js., zu dessen Beantwortung uns eine Frist bis zum 31. d. Mts. gewährt worden ist, teilen wir folgendes mit:

Wir haben bereits in unserer Erfindernennung vom 5. Juli d. Js. mitgeteilt, dass die angemeldete Erfindung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden ist, und dass alle in diesem Institut gemachten Befindungen nach der Satzung unserer Gesellschaft uns rechtlich und wirtschaftlich zustehen. Der § 2 dieser Satzung, die notariell unter Rep. Nr. 896, Jahr 1925 im Register des Notars Friedrich Schönlau in Mülheim-Ruhr, eingetragen ist, lautet:

"Zweck der Gesellschaft ist die Förderung und Unterstützung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr, die Sicherung der dort ausgearbeiteten neuen Verfahren durch Erwerbung von Schutzrechten und die Verwertung der Schutzrechte im In- und Auslande."

Wir hoffen, dass diese Angaben genügen, sollte es nicht der Fall sein, so bitten wir um Mitteilung. Wir werden dann noch ausführlichere Angaben machen.

Heil Hitler!

H. Schmidt

1. August 1941.

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

Betrifft Aktenzeichen: St 58 896 IVd/12 o.

Wir gelangten erst heute in den Besitz Ihres Schreibens vom 21. Juli betr. Erfinderbenennung in Sachen obiger Patentanmeldung.

Da der Sachbearbeiter zur Zeit in Urlaub weilt, bitten wir zur Beantwortung Ihrer Anfrage um Frist bis zum 31. August ds. Js. Falls wir nichts Gegenteiliges hören, betrachten wir unser Fristgesuch als von Ihnen genehmigt.

Heil Hitler!

10. Juli 1941

An das
Reichspatentamt

B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 58 896 IV d / 12 o.

Auf den Bescheid vom 13. Mai 1941.

Die Seite 2, Absatz 4 genannte Formierungstemperatur von 320 - 340° bezieht sich auf "beispielsweise" angeführte optimale Bedingungen, während der Anspruch die Temperaturgrenzen der Formierung mit 230 - 350° (nicht 320 - 350°) festlegt. Mit Rücksicht darauf wird gebeten, von einer Änderung der Temperaturangaben abzusehen.

Die Seite 5, Absatz 3 angegebene obere Temperaturgrenze der Synthese von 320° soll dem Anspruch entsprechend 300° sein.

Mit einer Abänderung der Bezeichnung CO / H - Gemisch in CO / H₂ - Gemisch sind wir einverstanden.

Es wird gebeten, die beiden letztgenannten Änderungen antseitig in die überreichten Beschreibungsstücke einzutragen.

Anlagen

13. Juli 1941

An das
Reichspatentamt

B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 58 896 IV d / 12 o.

Auf den Bescheid vom 13. Mai 1941.

Die Seite 2, Absatz 4 genannte Formierungstemperatur von 320 - 340° bezieht sich auf "beispielsweise" angeführte optimale Bedingungen, während der Anspruch die Temperaturgrenzen der Formierung mit 230 - 350° (nicht 320 - 350°) festlegt. Mit Rücksicht darauf wird gebeten, von einer Änderung der Temperaturangaben abzusehen.

Die Seite 5, Absatz 3 angegebene obere Temperaturgrenze der Synthese von 320° soll dem Anspruch entsprechend 300° sein.

Mit einer Abänderung der Bezeichnung CO / H - Gemisch in CO / H₂ - Gemisch sind wir einverstanden.

Es wird gebeten, die beiden letztgenannten Änderungen antwortseitig in die überreichten Beschreibungsteile einzutragen.

Anlagen

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 13. Mai 1941

Gilchauer Straße 87-103
Telefon: 17 48 21

Offenzeichen: St 58 896 IV d/12 o

Anmelder: _____

In
Studien = und Verwertungs -
gesellschaft m. b. H.

Vorliegende Angaben sind bei allen Eingaben
und Seilungen erforderlich.

Reichspatentamt,
Postfach 100, 100 Berlin,
Telefon: 20073 bei der Deutschen Reichspost
und Reichspost, Berlin.

in M. U. h. e. i. m. / Ruhr

Ihr Zeichen: _____

Auf die Eingabe vom 7. Mai 1941.

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

Bei der Nachprüfung der Temperaturangaben in den neuen Unterlagen fällt auf, daß auf Seite 2 Abs. 4 als Formierungstemperaturen $320 - 340^{\circ}$ genannt sind. Dieses Temperaturintervall müßte im Einklang mit dem Anspruch durch $320 - 350^{\circ}$ ersetzt werden.

Auch der auf Seite 5 unter e) genannte Synthesetemperaturen stehen nicht im Einklang mit den im Anspruch genannten ($200-300^{\circ}$). Entweder müßte die Temperaturangabe im Anspruch oder die in der Beschreibung geändert werden.

Ferner wäre anstelle von CO/H - Gemisch besser $CO-H_2$ - Gemisch zu setzen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Kreuzkopf

Beiersdorf

6. D. 6.

Einschreiben

Ky/ *28*

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.

Die in diesem Bescheid gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung. ~~Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichender, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Muster und Zeichnungen 1935, Seite 61).~~

Kgl. Pat. 45 m. Nr. = 305
e. 1939: 50000

Schriftgesuche während des Krieges

Bis auf weiteres gelten Schriftgesuche und Fristverlängerungsgesuche als bewilligt, sofern nicht eine ausdrückliche Ablehnung des Besuchen erfolgt. Wünsche der Antragsteller trotzdem eine besondere Rücksicht auf die Fristbewilligung, so hat er ————— eine vorbereitete Antwort des Reichsministeriums beizufügen.

Eine etwaige Ablehnung des Schriftgesuches wird dem Antragsteller bis auf weiteres nach dem Krieg eine Entschädigung in der Höhe von 1000 Reichsmark werden.

Geplante Fristen können unter keinen Umständen eine Verlängerung.

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf



Mitglied des RPA

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

Fernruf:
23862 W

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

Düsseldorf, 12. Mai 1941

Ihr Zeichen
L/He

Ihr Schreiben vom

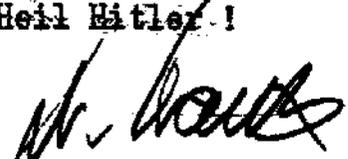
Mein Zeichen
6006

Mein Schreiben vom

Betritt: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/12 o
"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter
erhöhtem Druck"

Ich bestätige den Erhalt Ihres Schreibens vom 9. Mai
nebst der beigefügten Durchschrift Ihrer Eingabe und des neuen
Patentansprache zur Erledigung des Amtsbescheides vom 1. Oktober
1940 in obiger Sache.-

Heil Hitler!


Patentanwalt.

9. 5. 1941

L./He.

Herrn
Patentanwalt Dr. A. Frank,
Kaiser-Wilhelm-Str. 36,
Düsseldorf.

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

Wir bestätigen den Eingang Ihres Schreibens vom 5. Mai
nebst Anlage und übersenden Ihnen beifolgend eine Abschrift
der von uns gemachten Angaben an das Reichspatentamt.

Heil Hitler!

Anlage

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 58 896 IVd/12 o

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen unter erhöhtem Druck".

7. Mai 1941

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: St 58 896 IVd/12o. (Eisen III).

Anbei übersenden wir Ihnen die auf Grund des Bescheides vom 1. Oktober 1940 angefertigten neuen Unterlagen der obigen Anmeldung. Wir haben uns mit dem vom Vorprüfer vorgeschlagenen Anspruch einverstanden erklärt, da^{er} nach unserer Meinung die vorliegende Erfindung voll schützt.

Da der Termin schon drängt, werden wir Sie morgen telefonisch um Ihr Einverständnis zur Absendung des Schriftsatzes an das Patentamt bitten.

Anlagen

7. Mai 1941

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97 -103

Betr.: St 58 896 IVd/120.

Mit der vom Reichspatentamt am 1. Oktober 1940 vorge-
schlagenen Fassung des Patentanspruchs I erklären wir uns
unter Streichung der Ansprüche II und III einverstanden. Die
Beschreibung wurde neuangefertigt.

Beilage:
Beschreibung und Ansprüche
in doppelter Ausfertigung.

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

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-kontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt weisen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie mussten bei verhältnismässigen hohen Temperaturen verwendet werden und lieferten bei nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmässig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei 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 in technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde nun gefunden, dass man Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10-30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 200-300°, besonders wirksam und unter besonders grosser Lebensdauer der Kontakte durchführen kann, wenn man Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren verwendet, die vorher mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Drücken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmässig bei Drücken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von etwa 230 - 350° vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser besonders niedrigen Formierungsdrucke bei gleichzeitiger Anwendung von höheren Temperaturen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

Man kann annehmen, dass bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als "Formierung" bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbid 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.

Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, dass Kohlensäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muss mit Hilfe der über den Katalysator strömenden Kohlenoxydhaltigen Gase 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 Kohlenoxyd-Hydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Synthese-Anfangstemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 320 - 340° C durch, während die beste Synthese-Anfangstemperatur bei 220 - 230° liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

Ausführungsbeispiel.

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthält. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325° C während der Dauer von 24 Stunden pro kg Eisen mit stünd-

lich 400 n-Ltr. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser "Formierung" fand er zur Kohlenoxyd-Hydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt 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 vollkommener Kohlenoxyd-Umsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO/H-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz 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 - 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoff-Ausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255°C 24 Stunden lang mit stündlich 4 Ltr. eines CO/H-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mussten unmittelbar auf 260 - 280°C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur musste jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxyd-Umsatzes wöchentlich um 2-3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 - 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse musste während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28°C erhöht

werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren drei Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zu Grunde liegen, ($0,1\text{kg}/\text{qcm}$, 325°C , stündlich 400 Ltr. CO pro kg Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden) dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte innerhalb einer Betriebszeit von mehr als drei Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als "Formierung" bezeichnete Kohlenoxyd-Vorbehandlung des Eisen-Katalysators und die Kohlenwasserstoff-Synthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genaueren Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysator-Formierung

a) Gaszusammensetzung:

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern weniger gute Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger CO und je mehr H in Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck:

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

c) Formierungstemperatur:

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230°C . Die besten Ergebnisse werden bei $300 - 350^{\circ}\text{C}$ erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer:

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

II. Kohlenwasserstoff-Synthese.

a) Gaszusammensetzung:

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 enthalten.

b) Synthesedruck:

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung wird oberhalb des Atmosphärendrucks gearbeitet. Die besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa 10 - 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur:

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 320°C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer:

Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben, als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehend eingehend beschriebenen "Formierung" bisher nicht erkannt. 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 werden.

Patentanspruch.

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

erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 250 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.