

29. Februar 1944

An das
Reichspatentamt
E. w. 1. in St. 61
F. tschinerstr. 97-103



Betr.: Erfindung der katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen
Deutsche Patentanmeldung St. 62 450 170/12 d.

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

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

Abteilungsleiter Dr. Helmut Fichler,
Mülheim-Ruhr, Lembeustr. 6,

Dr. Carl Heinz Ziesbecke,
Mülheim-Ruhr, Lembeustr. 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 Fichler vom 1. April 1929 /
12. Juli 1930 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim-Ruhr,

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

H. Fichler

französischen Patentschrift 843 847 nichts Neues ist, da aus dieser bereits bekannt ist, daß Katalysatoren bei der Kohlenwasserstoffsynthese verteilt auf Gasen betrieben werden, deren Kohlenoxydumverhältnis verhältnis etwa dem jeweiligen Verbrauch entsprechen.

Die Nachhydrierung der aufallenden Kohlenwasserstoffe gemäß Anspruch 11 stellt ebenfalls einzigartig dar, da der Sachkundige nicht ausser Acht beständige Benzine ohne erfinderische Tätigkeit durch Hydrierung stabilisieren kann.

Die Ansprüche 12 und 13 erscheinen nicht überbar, da sie nur rein negative Merkmale enthalten, überdies sich die Abwesenheit von Elementen der Gruppe bei Synthesen hoher Drucken ohne weiteres zwecks Vermeidung einer Kohlenstoffabscheidung annehmen. 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

D i s s e l d o r f
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

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.

MOLHEIM - RUHR
KAISER-WILHELM-PLATZ 7

8. Januar 1943

Herrn

Patentanwalt Dr. A. Frank

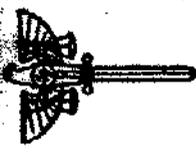
Düsseldorf
Bismarckstr. 6

Betr.: Ihr Schreiben vom 6.12.1942. / 6013 und 6014.
St 62 438 I Vd/120 "Verfahren zur katalytischen Herstellung
von Kohlenwasserstoffen."
St 62 439 I Vd/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



Mitglied des RPA

Eingegangen:

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Akt-Z.

Mein Schreiben vom
Düsseldorf
21. Dez. 1942

Mein Zeichen
6013 + 6014

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 438 IVD/12 vom 5. Nov. 1942
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen; 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 Reichspatentamt. -

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

Heil Hitler!

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

M. Franks

Patentanwalt

2 Anlagen:

Vertreter-Vollmachten
z. Unterschrift u. Rücksendung.

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

6013

Betriebl. Deutsche Patentanmeldung

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Kohlenwasserstoffen

nach Patent { Patentanmeldung St 61 125 I V d / 12 0 } Zusatz

zum Patent { Patentanmeldung St 61 125 I V d / 12 0 }.

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

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

Eingetragen:

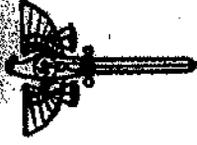
Akt. 2.

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

5. November 1942

W



Mitglied des NSRB

Heil Hitler!

A. Frank

Patentanwalt.

Anlage: Kostenrechnung.

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Ihr Zeichen

Mein Zeichen

6013

Ihr Schreiben vom

Mein Schreiben vom

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.

Heil Hitler !

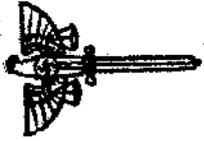
Patentanwalt Dr. A. Frank
I.A. *Frank*

Postanschrift des Absenders:

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

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

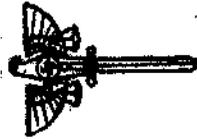
Mülheim a.d. Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.



Mitglied des DSRB

AKK-Z
Mein Schreiben vom
Düsseldorf

bI



Mitglied des RPA

W

Eingegangen:

5.12.1942

ART-Z.

Düsseldorf

4. November 1942

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

6013

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 Anmeldeunterlagen für Ihre Akten.-

Heil Hitler!

A. 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 a. d. Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Anlagen: Anmeldeunterlagen
(doppelt).

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Koh-
lenwasserstoffen 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 flüssi-
gen und gasförmigen, beispielsweise verzweigten, Kohlenwasser-
stoffen zum Gegenstand. Als Ausgangsgase dienen dabei Koh-
lenoxyd und Wasserstoff und als Katalysator Thoriumoxyd, ge-
gebenenfalls auf Trägern oder in Gegenwart verdünnend wir-
kender Zusätze. Es wird innerhalb eines Druck-Temperaturge-
bietes gearbeitet, das umschlossen wird durch die Punkte
10 at - 480°, 100 at - 425° und 1000 at - 350°, und ande-
rerseits durch die Punkte 10 at - 600°, 100 at - 600° und
1000 at - 600°.

Es wurde nun gefunden, daß beispielsweise bei sol-
chen 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. Vor-
teilhaft ist bei diesem Verfahren die Verwendung hochaktiver
Thoriumkatalysatoren und/oder das Anarbeiten 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.

- 3 -

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 Monasitend für das Verfahren zur Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. Ein derartiger Katalysator bräuhte 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 kohlenoxydärmerer 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-Wasserstoff-Verhältnis von etwa 1 : 0,8 der Fall. Ein derartiges Gas kann in normalen Wassergasgenerator durch Zusatz von Kohlensäure (beispielsweise von 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-

zen, 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-beispielweise 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 Klopfestigkeit 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 Si-

- 5 -

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 Sirostalstahl 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 Kubm 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