

# Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten  
Schlüssel: Rudolf Mease Code

Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Stuttg.

Postcheckkonto:  
Essen Nr. 20623

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhd. 811 51  
Orts- u. Bezirksverkehr 80244  
Fernverkehr 80244

Eingegangen:

- 6. MAI 1941

Akt.-Z.



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

M ü l h e i m - R u h r

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

5. Mai 1941

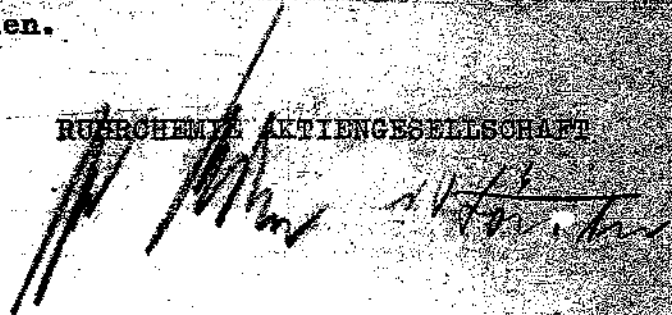
Zeichen und Betreff

bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Patentanmeldung St 56 470 IVd/12 o (Eisen I)

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 29. April d.J.  
und sind mit der von Ihnen geplanten Eingabe an das Reichs-  
patentamt einverstanden.

RUBRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



29. April 1941

**Firma**  
**Ruhrchemie A.-G.**  
**Oberhausen-Holten**

**Betr.: Patentanmeldung St 56 470 IVd/12 o. (Eisen I)**

---

Anbei übersenden wir Ihnen unsere Stellungnahme zum  
Antbescheid vom 27. September 1940. Sobald wir im Besitze  
Ihres Einverständnisses sind, werden wir diese an das Reichs-  
patentamt absenden.

**Anlage:**  
1 Schriftsatz mit neuen  
Ansprüchen u. Beschreibungen .

28. April 1941

An das  
Reichspatentamt  
Berlin SW 61  
Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Patentanmeldung St 56 470 IVd/12 o.

Auf den Bescheid vom 27. September 1940.

Wir haben uns entschlossen, die am 4. Januar 1940 eingereichten Patentansprüche 1.) und 2.) zusammenzufassen, den wesentlichen Inhalt des alten Anspruches 1.) in den Oberbegriff des neuen Anspruches 1.) zu nehmen und den neuen Anspruch in der durch das Ausführungsbeispiel angedeuteten Richtung einzuschränken. Ferner haben wir das nachgereichte Ausführungsbeispiel 2.) gestrichen.

Damit dürfte der durch die vorliegende Erfindung gebrachte technische Fortschritt gegen alle vonseiten des Reichspatentamtes gemachten Entgegnungen klar abgegrenzt sein. Eine neue Beschreibung wird in doppelter Ausfertigung eingereicht.

Dabei dem vorliegenden Verfahren nicht an die Verwendung von Eisenkobalt-Katalysatoren (D.R.P. 505 459) gedacht ist, wurde an mehreren Stellen der Beschreibung zum Ausdruck gebracht. (Seite 2, Zeile 21 - 23 und 34 - 37, Seite 3, Zeile 6 - 9 und 28 - 31).

Von der genannten Patentschrift wie auch der französischen Patentschrift 635 950 und der britischen Patentschrift 300 294 unterscheidet sich die vorliegende Erfindung im Übrigen ebenfalls durch die Formierung, mit deren Hilfe es erst möglich wurde, technisch und wirtschaftlich bedeutungsvolle Ausbeuten an Eisenkatalysatoren zu erhalten.

Die französische Patentschrift 814 636 betrifft ein Verfahren, bei welchem die für die Kontaktherstellung verwandten Verbindungen bei Temperaturen oberhalb 500°, vorzugsweise 600°, zersetzt werden. Eine derartige Vorbehandlung wird von der vorlie-

genden Anmeldung nicht beansprucht. Dies geht aus der Fassung des neuen Anspruches 1.) wie auch aus der Beschreibung hervor.

Auf Grund der französischen Patentschrift 660 133 und des D.R.P. 524 468 waren ebenfalls noch nicht die Vorteile der durch die vorliegende Anmeldung beschriebenen Formierung bei einem von dem Synthesedruck verschiedenen Druck bekamt. Dementsprechend waren auch die Ausbeuten der entgegengehaltenen Patentschriften technisch bedeutungslos.

Wir hoffen, dass die Anmeldung nun ausgelegt werden kann. Sollten sich jedoch wider Erwarten noch weitere Unklarheiten ergeben, dann bitten wir um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung.

Anlagen:  
Neue Unterlagen in doppelter  
Ausfertigung.

### Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, dass man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von  $400^{\circ}$  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.T. 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)).

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein 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.

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  $200^{\circ}$  -vorzugswiese in einem um etwa  $240^{\circ}$  liegenden Temperaturbereich - unter solchen Drucken vorzubehandeln, die wesentlich unterhalb des Synthesedruckes liegen, beispielsweise bei Atmosphärendruck. Die Arbeitsweise, Formierung und Synthese bei

zwei verschiedenen Drucken durchzuführen, versetzt den Katalysator erst in die Lage, das Synthesegas mit wirtschaftlichen Ausbeuten zu höheren Kohlenwasserstoffen umzusetzen.

Verwendet man beispielsweise Eisenkontakte mit einem Verhältnis von Eisen : Kupfer = 4 : 1, die durch Fällung aus Eisenchlorid, Eisennitrat oder anderen geeigneten Eisensalzlösungen hergestellt und mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas formiert sind 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 zu Wasserstoff  $1$  zu  $2$  (Mischgas) unter den beschriebenen Bedingungen verwendet, dann wurde nur eine Ausbeute von maximal 70 g festgestellt. Ein Eisenkontakt mit obigem Gehalt an Kupfer bleibt ein "Eisen"-Kontakt, weil das die Synthese bewirkende Metall lediglich das Eisen ist.

Die Kombination formierter Eisenfällungskontakt, erhöhter Synthesedruck, 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 ebenso wirtschaftliche Ausbeuten an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Kobalt-Thorium-Kontakte.

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-Kupfer-Kontakt 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  $\frac{1}{4} \% K_2CO_3$  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 Alkalifreiheit gewaschen, mit  $\frac{1}{8}$  % 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 : 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.



### Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck von 2 - 50 at und darüber bei höheren, aber unter 320° liegenden 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 Kontaktraum 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 Wasserdampfättigungsdruck.