

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 15. Juni 1943  
Stiftungstraße 97-103  
Telefonnummer: 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 f e 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

G. D. S.

*J. J. J. J.*

Lg.

**Empf. - Betr.**  
Zuständige Dienstfache.

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

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 Satz 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<sup>o</sup> 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 Kohlenoxyd entstehende Kohlenäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gas 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% im Überschußgas vorhanden sein kann, nicht mehr zu trennen.

15 Das optimale Reaktionsstempereit bei hoher Wärme entzogene Synthesen-temperatur. Man führt die Formierung hauptsächlich im Bereich von 200 bis 300°C durch, während die beste Synthesen-temperatur bei 220 bis 235°C liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung im Größtmöglichen in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Synthesen-einleitung eingeführt.

#### Ausführungsbetrieb

20 Aus einem Eisenpulver wird durch Fällung ein Eisenkarbonyl hergestellt, der neben geringen zehnfachen Alkalidichte weiteren Zusatzes schnell. 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 benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8 : 1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungs-temperatur 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-H<sub>2</sub>-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonate 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 (C<sub>4</sub> und C<sub>5</sub> 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 hervorgeht. Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 235°C 24 Stunden lang mit stündlich 4 l eines CO-H<sub>2</sub>-Gemisches (je 10 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 22 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.

35 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 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 25°C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturrechtung von 3°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigen war.

40 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  
solkohlenwasser-  
D—H<sub>2</sub> Gemis-  
Betriebsmo-  
kontaktes  
ir noch un-

Kohlenwasser-  
1 Teil aus-  
s eine zieml-  
Etwa 20  
bm) bestat-  
nwasserstoff-  
e für die Ho-  
Polymerben-

andlungsdruck  
dabei verwe-  
erstoffausbeu-  
den Angaben

bei 15 kg/qcm  
it stündlich 41  
10 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Kohlenoxyd  
Während der  
r bei 230  
Die Tempe-  
260 bis 280  
i diesen Tem-  
sbeuten noch

r unter den  
m vorbehand-  
lgender 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  
beispiel  
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-  
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  
weniger gute Ergebnisse, und zwar um so  
schlechtere, je weniger CO und je mehr H<sub>2</sub>  
im Formierungsgas enthalten ist.

### b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-  
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-  
beitstemperatur liegt oberhalb von 230° C.  
Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis  
350° C erzielt.

### d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so  
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  
H<sub>2</sub> im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 ent-  
halten.

### b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird ober-  
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  
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-  
mählich weiter gesteigert werden.

### d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen  
die Gase mit dem Katalysator erheblich län-  
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,  
die Aufenthaltsdauer proportional zur Druck-  
erhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen  
mit mannigfachen Zusätzen bei den verschie-  
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-  
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  
werden.

## PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren  
Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und  
Wasserstoff enthaltenden Gasen unter er-  
höhtem Druck, insbesondere von 10 bis  
30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbe-  
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  
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.

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.

524



425

Reichspatentamt

Berlin ZR 61, den  
Gutshäuser Straße 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 Klasse 12 0  
3. A. *[Signature]*

Schaefer *[Signature]*

Regierungs

Pat. 15 a  
1 041.15000