

3. November 1942

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12a) aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 430° , 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600° , 100 at - 600° und 1000 at - 600° , dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorzugsweise oberhalb von 100 at - und im Bereiche der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird, wobei diese - je nach der Aktivität des Kontaktes - um beispielsweise 10° , 20° , 50° oder bis zu 100° unterschritten werden können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken von 200 - 500 at und darüber gearbeitet wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Thoriumkatalysatoren durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen hergestellt werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß den Thoriumkatalysatoren Trägersubstanzen bzw. verdünnend wirkende Stoffe zugesetzt werden.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung des Gehaltes der flüssigen Kohlenwasserstoffe an zyklischen Verbindungen mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumcarbonat enthält.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe vor seiner Verwendung bei der Synthese bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 200° vorzugsweise bei 300 bis 400° , getrocknet wird.

8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Katalysators in einem Luftstrom erfolgt.

9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhaltung der Aktivität des Katalysators in gewissen Abständen, spätestens bei beginnender störender Kohlenstoffabscheidung, eine Regeneration des Katalysators durch Überleiten von verdünntem Sauerstoff, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei der Temperatur der Synthese durchgeführt wird.

10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsgas der Synthese ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch Verwendung findet, das die beiden Komponenten in ungefähren Verhältnis des Verbrauchs bei der Synthese, beispielsweise in Verhältnis $1 \text{ CO} : 0,7 - 1 \text{ H}_2$ enthält.

11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe zur Erhöhung ihres Wertes als Motortreibstoff in an sich bekannter Weise hydriert werden.

12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeute an flüssigen verzweigten Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems gearbeitet wird.

13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von einer ^{vorzeitige} vorzeitige Hydrierung der Syntheseprodukte begünstigenden Elementen, wie von Kupfer, gearbeitet wird.

14.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chlorlogierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.--

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vor-
zugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Mo-
toren besonders geeigneten verzweigten Kohlenwasserstof-
fen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung
St 61 185 274/13a) aus Oxiden des Kohlenstoffs und Wasser-
stoff an Thoriumkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase
innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden,
das in wesentlichen nachfolgenden wird eingezeichnet durch die
Punkte 10 at - 400°, 100 at - 425° und 1000 at - 350° und
andererseits durch die Punkte 10 at - 500°, 100 at - 500°
und 1000 at - 500°, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken
oberhalb von 50 at - vorzugsweise oberhalb von 100 at - und
in Bereiche der unteren vorstehend angegebenen Temperatu-
rgrenzen gearbeitet wird, wobei diese - je nach der Aktivi-
tät des Katalysators - zu beispielsweise 10°, 20°, 50° oder bis
zu 100° unterschritten werden können.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß bei Drucken von 200 - 500 at und darüber gearbeitet wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß die Thoriumkatalysatoren durch Fällung aus
Thoriumsalzlösungen hergestellt werden.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, daß den Thoriumkatalysatoren Trägersubstanzen bzw.
verdünnend wirkende Stoffe zugesetzt werden.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung des Gehaltes der flüssigen Kohlenwasserstoffe an zyklischen Verbindungen mit einem Katalysator gearbeitet wird, der geringe Mengen an Alkali, beispielsweise 1 % Kaliumkarbonat enthält.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe vor seiner Verwendung bei der Synthese bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise oberhalb 200° vorzugsweise bei 300 bis 400° , getrocknet wird.

8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknung des Katalysators in einem Luftstrom erfolgt.

9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhaltung der Aktivität des Katalysators in gewissen Abständen, spätestens bei beginnender störender Kohlenstoffabscheidung, eine Regeneration des Katalysators durch Überleiten von verdünntem Sauerstoff, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei der Temperatur der Synthese durchgeführt wird.

10.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsgas der Synthese ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch Verwendung findet, das die beiden Komponenten im ungefähren Verhältnis des Verbrauchs bei der Synthese, beispielsweise im Verhältnis $1 \text{ CO} : 0,7 - 1 \text{ H}_2$ enthält.

11.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Synthese anfallenden Kohlenwasserstoffe zur Erhöhung ihres Wertes als Motortreibstoff in an sich bekannter Weise hydriert werden.

12.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeute an flüssigen verzweigten Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von Elementen der 8. Gruppe des periodischen Systems gearbeitet wird.

13.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Ausbeuten anflüssigen Kohlenwasserstoffen in Abwesenheit von eine vorzeitige Hydrierung der Syntheseprodukte begünstigenden Elementen, wie von Kupfer, gearbeitet wird.

14.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.-

Dies ist ein Staatsgeheimnis nach
§ 83 RStGB. fern.

2. Weitergabe nur verschlossen, bei Post-
beförderung als „Eindreiben“.

3. Aufbewahrung unter Bestandsordnung des
Erfinders unter gesicherter Verschluss.

Verfahren zur katalytischen Herstellung von Koh-
lenwasserstoffen nach Patent (St. 61 125 IVd/120)

(Zusatz zum Patent (Pat. Ann. St. 61 125 IVd/120)

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 nachfolgend 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 Drücken 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 Aufarbeiten 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 vorgetrockneter 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° vorgetrockneter Kontakt unter diesen Bedingungen von Druck und Temperatur in den ersten Betriebstagen dazu neigt, als Nebenprodukt - wenn auch in untergeordnetem Maße - Dimethyläther zu erzeugen.

Zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators oder auch zur Einsparung von Thorium ist es u.U. zweckmäßig, Träger-substanzen 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 Cera, ist jedoch nicht schädlich. So konnte aufgeschlossener und wieder gefällter Monazitend für das Verfahren zur Herstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen Verwendung finden. Ein derartiger Katalysator brächte aber entsprechend dem niedrigen Thoriumgehalt geringere Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen als ein aus einer reinen Thoriumlösung gewonnener Katalysator.

Als Ausgangsgase können die verschiedensten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische, also Wassergas, oder kohlenoxydreichere, aber auch kohlenoxydärmere 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 Wassergasgeneratoren 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-

gen, 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 Sicrostal, V₂A u.a.m.

Die lichte Weite der Rohre kann wesentlich größer gehalten werden, ^{als} ~~man~~ beispielsweise 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 Klopffestigkeit 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 in 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 Steilen des Wi-

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 Sieromalstahl 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 Molm umgesetztes CO-H₂ - Gemisch 152 g flüssige Kohlenwasserstoffe,

- 5 -
16 g C₄-Kohlenwasserstoffe (mit 90 % Iso-Kohlenwasserstoffen)
und 7 g C₃ - Kohlenwasserstoffe gebildet. Die Aktivität des
Kontaktes blieb monatelang erhalten. 90 % der flüssigen Koh-
lenwasserstoffe siedeten unterhalb 180° und hatten bei vor-
schriftmäßigem Dampfdruck in rohem Zustand die Oktanzahl 80
und nach ^{einer} Hydrierung rund 90.-

Patentansprüche

Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H.,
Mülheim a. d. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise flüssigen, beispielsweise für den Betrieb von Motoren besonders hochwertigen verzweigten Kohlenwasserstoffen nach dem Verfahren des Patentes (Patentanmeldung St 61 125 IVd/12 o) aus Oxiden des Kohlenstoffs und Wasserstoff an Thoriumoxydkatalysatoren, bei dem die Ausgangsgase innerhalb eines Druck-Temperaturgebietes umgesetzt werden, das im wesentlichen umschlossen wird einerseits durch die Punkte 10 at - 450° , 100 at - 425° und 1000 at - 350° und andererseits durch die Punkte 10 at - 600° , 100 at - 600° und 1000 at - 600° , dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken oberhalb von 50 at - vorteilhaft oberhalb von 100 at, und zwar vorzugsweise bei Drucken von 200 bis 500 at - und in Bereichen der unteren vorstehend angegebenen Temperaturgrenzen gearbeitet wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durch das Hauptpatent erfaßte untere Temperaturgrenze bis zu 100° - vorzugsweise um 10 bis 50° - unterschritten wird, wobei sich das Maß dieser Temperaturunterschreitung nach der Aktivität des Kontaktes richtet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators mit einem weitgehend von Alkali befreiten Katalysator gearbeitet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Aktivität des Katalysators derselbe - zweckmäßig in einem Luftstrom - vor seiner Verwendung bei der Synthese bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise bei 300 bis 400° - getrocknet wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in chromlegierten Stahlgefäßen durchgeführt werden.