

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwert: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbank-Girokonto Oberh. Startstraße
Kontonummer 332/82

Postfachkonto:
Essen Nr. 20823

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Orts- u. Bezirksverkehr 611 51
Fernverkehr 602 44

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

M ü l h e i m - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen:
8. APR. 1942
All-Z. *DM*

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

dan

Pat.-Abt. Ham/Am

7. April 1942

Zeichengrund besetzt
Bitte bei der Antwort wiedergeben

Betr.: Anmeldung St. 60.409 IVd/12 o

In der Anlage überreichen wir Ihnen eine vorbereitete Eingabe an das Reichspatentamt und Beinschriften der Anmeldeunterlagen.

Da wir von Ihnen keine anderweitige Nachricht erhalten, nahmen wir an, dass Sie mit den untenstehend als gewahrbar bezeichneten Ansprüchen einverstanden sind und haben die neue Beschreibung diesen Ansprüchen angepasst. Sollten Sie in der Beschreibung grössere Änderungen für nötig halten, so bitten wir, uns die vorgenommenen Änderungen in der üblichen Weise zur Kenntnis bringen zu wollen.

Zum letzten Absatz des Amtsbescheides betreffend der Erfindernennung bitten wir Sie, die nötigen Erklärungen dortseits der von uns vorbereiteten Eingabe an das Reichspatentamt anfügen zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Neue Beschreibung dreifach
Eingabe a.d.R.P.A. i.D.

Betr.: Patentanmeldung St. 60 409 IVa/12 o

Neue Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff

Bei der katalytischen Umsetzung von Kohlenstoff-
Oxyden mit Wasserstoff zu höheren Kohlenwasserstoffen vorwie-
gend aliphatischer Art ist die Verwendung von Katalysatoren
bekannt, die als wirksames Metall Eisen enthalten. Es hat sich
dabei gezeigt, dass im Gegensatz zum Kobaltkatalysator die
Kohlenwasserstoffbildung an Eisenkontakt vorzugsweise nach
der Gleichung $2 CO + H_2 = CH_4 + CO_2$, d.h. unter gleichzeiti-
ger Kohlendurebildung, vor sich geht. Durch geeignete Kon-
takt-Vorbehandlung ist es dabei möglich, den Katalysator so
aktiv zu machen, dass die Synthese bei Temperaturen von 250°
und darunter ausgeführt werden kann. Das Arbeiten bei möglichst
niedriger Temperatur ist technisch unaußerordentlich wichtig,
weil die Abführung der entstehenden Reaktionswärme unter die-
sen Umständen in verhältnismäßig einfachen Apparaten mit über-
hitztem Wasser vorgenommen werden kann.

Es wurde gefunden, dass man besonders hohe Ausbeuten
und niedrige Reaktionstemperaturen erreichen kann, wenn mit
mehr wasserstoffreichen Gasen gearbeitet wird. Verwendet man
auf ein Raumteil Kohlenoxyd beispielsweise drei oder vier Raum-
teile Wasserstoff, dann kann die Umsetzung bei einem Druck von
z.B. 15 at bereits in einem Temperaturgebiet von $180 - 200^\circ$
durchgeführt werden. Für die Aktivität der Eisenkatalysatoren
ist es hierbei besonders vorteilhaft, wenn sie vor ihrer Ver-
wendung im Synthesebetrieb bei unterhalb des nachfolgenden
Synthesedruckes liegenden Drucken mit Kohlenoxyd oder Kohlen-
oxyd enthaltenden Gasen unzerhalb oder innerhalb des Kontakt-
apparates vorbehandelt werden. Diese Vorbehandlung wird zweck-
mäßig bei höheren Temperaturen, etwa bei $250^\circ - 350^\circ$, ausge-
führt. Sie ist bei 1 ata und 250° beispielsweise in zwei bis
drei Tagen und bei 0,1 ata und $300^\circ - 350^\circ$ in einigen Stunden
beendet.

Bei der Synthese mit wasserstoffreichen Synthesegasen bleibt nach Verbrauch des Kohlenoxyds ein mehr wasserstoffreiches Gas übrig. Durch Zusatz von Kohlenoxyd oder von Wassergas oder anderen kohlenoxydreichen Gasen wird das im Synthesegas erforderliche Verhältnis von beispielsweise einem Reuteil Kohlenoxyd zu drei oder vier Reuteilen Wasserstoff wieder hergestellt und dieses Gas dann erneut über den Kontakt geleitet. In derartiger Weise wird solange weiter verfahren, bis der Wasserstoff in wirtschaftlicher Weise zur Bildung von Kohlenwasserstoffen verbraucht ist.

Ein besonderer Vorteil der neuen Arbeitsweise besteht darin, dass es nunmehr auch bei Verwendung von Eisenkatalysatoren möglich ist, den Druck im Katalysatorraum und in Wasserraum etwa auf gleicher Höhe, also beispielsweise bei 200° auf 15 atü und bei 214° auf 20 atü zu halten.

Weitere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Über einen durch Fällung aus Eisennitrat hergestellten Eisenkatalysator, der bei 0,1 atü und 325° mit Kohlenoxyd behandelt wurde (Formierung) leitete man bei 15 atü und 190° ein Gas, das 20 % Kohlenoxyd, 75 % Wasserstoff und 5 % Stickstoff enthält (Volumenprozent). Es trat eine Gas-Kontraktion von 30 % ein. An flüssigen Produkten wurden je abm 60 - 70g gebildet. Wenn das mit Wasserstoff angereicherte Endgas der ersten Stufe durch Hinzufügen eines kohlenoxydhaltigen Gases derart aufgebessert wurde, dass wieder das ursprüngliche Kohlenoxyd-Wasserstoff-Verhältnis erreicht war, dann ergab sich in der zweiten Synthese-Stufe eine weitere Umsetzung des Kohlenoxyds zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Insgesamt wurden beim Arbeiten in zwei Stufen bezogen auf 1 Norm angewandtes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch annähernd 100 - 110 g flüssige Syntheseprodukte erhalten. Wenn das Gas auch nach der zweiten Stufe aufgebessert, d.h. in drei Stufen gearbeitet wurde, dann konnte man je Norm angewandtes Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch bis zu 140 g flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhalten. Der Sauerstoff des Kohlenoxyds wurde unter den geschilderten Arbeitsbedingungen teilweise zu Kohlensäure und teilweise zu Wasser umgesetzt. An Kohlenwasserstoffen erhielt man solche

von Charakter des Gasols, des Benzins, des Dieselöls und des festen Paraffins. Sie konnten hinter den einzelnen Synthesestufen in der üblichen Weise aus dem Reaktionsgas herausgenommen werden.—

Die Möglichkeit, bei derart niedrigen Temperaturen, wie z.B. 190° die Synthese betreiben zu können, bietet den Vorteil, dass trotz der mit dem allmählichen Abnicken der Aktivität des Katalysators notwendigen Temperatursteigerung, erst nach Verlauf vieler Monate eine Temperatur von etwa 230° erreicht wird.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus den Oxyden des Kohlenstoffes und Wasserstoff bei höherem als Atmosphärendruck, vorzugsweise bei 10 bis 30 at bei Temperaturen von etwa 180 bis etwa 230° über Eisenkatalysatoren, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass mit Gemischen gearbeitet wird, die 3 bis 4 Raumteile Wasserstoff auf 1 Raumteil Kohlenoxyd enthalten.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, **d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t**, dass Eisenkatalysatoren verwendet werden, die einer an sich bekannten Vorbehandlung durch Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Gase bei einem niederen Druck als dem Synthesedruck, beispielsweise bei Atmosphärendruck oder vermindertem Druck, unterworfen worden sind.

27. Februar 1942

L/Kz

Firma
Ruhrechemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Anmeldung St 60 409 IVd/120.
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

In der Anlage übersenden wir Fotokopie eines Bescheides
des Reichspatentamtes vom 12. Februar 1942 in vorstehender
Angelegenheit. Der Bescheid ist binnen 2 Monaten bis zum
19. April d. Js. zu beantworten.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 12. Februar 1942
Eichstraße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Altensachen: St 60 409 IVd/12 o

Ma
Studien-Verwertungs-

Anmelder:

G.m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank Girokonto 1/159,
Post Girokonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 21073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Eingegangen:

20. FEB 1942

Ihr Zeichen: L/Kz.Stud.

Abt. 2

W. Ruhr

Auf die Eingabe vom 12. September 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prü-
fung mit der Aufforderung mitgeteilt,

binnen 2 W o 1 MONAT
sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der noch ermittelten britischen Patentschrift
496 380, besonders Seite 3, Zeilen 49 bis 57, ist die Ver-
wendung eines Eisenkatalysators für die Benzinsynthese
bei Temperaturen oberhalb 150° und Drucken von 5 und
mehr at. bekannt. Nach dem Ausführungsbeispiel
dieser Patentschrift wird ein Synthesegas, das Kohlen-
oxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1:2 enthält, zur
Durchführung der Synthese verwendet. Demgegenüber ist
der Anspruch 1 nicht gewährbar.

Offenbar liegt aber das Eigenartige der Erfindung
in der Verwendung eines Gases für die Benzinsynthese
unter Drucken von 10 bis 30 at, bei Temperaturen von
180 bis 200°, das auf 1 Teil Kohlenoxyd 3 oder mehr Te-
le Wasserstoff enthält.

Es erscheinen daher Ansprüche von etwa folgender
Fassung gewährbar.

1." Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus den Oxyden des Kohlenstoffes und Was-
serstoff bei höherem als Atmosphärendruck, vorzugsweise
bei 10 bis 30 at bei Temperaturen von etwa 180 bis
etwa 230° über Eisenkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet,
daß mit Gasgemischen gearbeitet wird, die 3 bis 4 Teile
Wasserstoff auf 1 Teil Kohlenoxyd enthalten.

G.D.G.

Einschreiben

H3I. Pat. 45
2.1942.50000

2.)

2.)" Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Eisenkatalysatoren verwendet werden, die einer an sich bekannten Vorbehandlung durch Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltige Gase bei einem niederen Druck als dem Synthesedruck, beispielsweise bei Atmosphärendruck oder vermindertem Druck, unterworfen worden sind."

In den bisherigen Ansprüchen 3 bis 5 kann etwas Eigenartiges nicht gesehen werden.

Winn Koppeln (Holl. Koppeln 7-1)

Aus der französischen Patentschrift 843 847, besonders Seite 3, Zeilen 74 bis 95 ist die Lehre zu entnehmen, das Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff im Reaktionsgas durch Zumischung von Synthesegas so einzustellen, daß es in einer 2. Kontaktstufe umgesetzt werden kann. Diese Lehre kann offenbar ohne erfinderische Tätigkeit auch auf ein Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4 übertragen werden. Die Ansprüche 3 und 4 sind daher nach als Unteransprüche nicht gewährbar.

Originaltext angelehnt 31. 1. 1969

Aus der französischen Patentschrift 840 568, besonders Seite 3, Zeilen 50 bis 57, ist bekannt, den Synthesedruck so zu wählen, daß er dem Wasserdampfdruck bei der Synthesetemperatur gleich ist. Anspruch 5 ist daher nicht gewährbar.

Die Anmelderin wolle sich mit den vorgeschlagenen Patentansprüchen einverstanden erklären und alle das entgegengehaltene Material berücksichtigende Unterlagen einreichen. Gegen die Aufnahme der in den Unteransprüchen 3 bis 5 enthaltenen Maßnahmen in die Beschreibung bestehen keine Bedenken.

Zu der Erfindernennung ist noch anzugeben, ob das Recht auf die Erfindung an die Anmelderin durch die Satzung der angehenden Gesellschaft oder des Kaiser-Wilhelm Institutes für Kohlenforschung, Mülheim, gelangt ist.

Ferner ist die Angabe des Datums der Satzung notwendig.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

J. Schmidt
J. Schmidt.

12/14

380

27. Februar 1942

L/Kz

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

Betr.: Deutsche Anmeldung St 60 409 IVd/120.

"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

Anlegend übersenden wir Ihnen Fotokopie eines Be-
scheides des Reichspatentamtes vom 12. d. Mts. in vorstehen-
der Angelegenheit zur gefl. Kenntnisnahme.

Heil Hitler!

Anlage.

2. Dezember 1941

L/Kz - Stud.

Firma
Ruhrenemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: Anmeldung St. 60 4a9 IVa/120 vom 22.1.1941.
Ihre Zeichen Pat. Abt. 1/Su.

Auf Ihr Schreiben vom 17. v. Mts. teilten wir mit, dass die wesentlichen Versuchsdaten in der Beschreibung und den Ausführungsbeispielen enthalten sind. Diese Unterlagen haben Sie in Besitz. Da nun unsere Auffassung über die technische Bedeutung Ihres Vorhabens abgeht, so halten wir dies für innerlich so gross, dass es wichtig wäre, unsere Versuche in grösserem Massstab fortzusetzen, wozu wir aber infolge Mitarbeitermangel gegenwärtig nicht in der Lage sind.

Von Ihrer Absicht, nur bei Vorliegen von aussergewöhnlichen Gründen Auslandsanmeldungen zu machen, haben wir Kenntnis genommen. Nach unserer Meinung liegen im vorliegenden Fall aussergewöhnliche Gründe nicht vor.