

Patentamt

Berlin SW 61, den 20. Juli 1944
Girchiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Patentzeichen: St 56 470 IVd/12 o

Erfinder: Studien-Verwertungs -
Ges. m.b.H.

Ihr Zeichen:

Eingegangen:
27. JULI 1944
Art.-Z.

Die Bekanntmachung der oben bezeichneten Patentanmeldung wird nunmehr erfolgen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

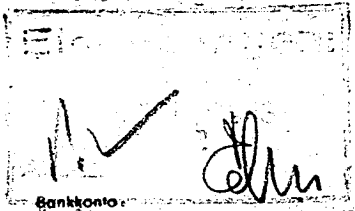
J. U.

pat. 4 b (DD).
2.1943.5000

Regierungsinspektor

Fr.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
R. B. Nr. 00534/0001



Drahtwort:
Burdach-Oberhausen-Holten

Fernruf
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 33282

An die
Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

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

Ihre Zeichen: _____ Ihre Nachricht vom: _____ Unser Zeichen: _____ Tag: _____
Pat. Abt. Ham/Sche 5.10.43
Betrifft: F 30

Anmeldung ST 56 470 IVd/120

Bezugnehmend auf unser heutiges Ferngespräch teilen wir Ihnen mit, dass eine weitere Aussetzung der Patenterteilung in Sachen Ihrer obenbezeichneten Patentanmeldung nicht mehr erforderlich ist, da entsprechende Auslandspatente bereits erteilt und veröffentlicht sind, z.B. in Frankreich: 841043, in Holland 52 257 und in Italien 363 998/ 367 973.

Eine weitere Eingabe an das Reichspatentamt erübrigt sich, da die dortseits ergangene Benachrichtigung vom 8. Juli ds. Jrs. nur beim Vorliegen einer Geheimhaltungsaufgabe der zuständigen Wehrmachtsdienststelle zu beantworten war.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Gieseler Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

9 August 1943

Patenzzeichen: st. 56 470 IVd / 12 o

Erfinder: _____
Adr. _____

Ihr Zeichen: _____

Letzte Frist bis zum 12. Oktober 1943

bewilligt.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o ~~Prüfungsstelle~~

J. U. *[Signature]*

P. 33 a

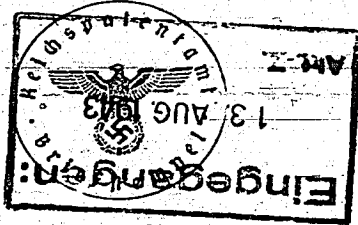
7.1942.10000

Regierungsinspektor _____ ze

Postkarte

Einfach

Gebührenpflichtige Dienstsache



Berlin SW 61

Adresszeichen und Name sind bei allen Eingaben und Zahlungen anzugeben.

Reichsbank-Girokonto 1/159, Postcheckkonto: Nr. 2 Berlin, Dankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank und Girozentrale, Berlin.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER-WILHELM-PLATZ 2

13. August 1943

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holtien.

Betr.: St 56 470 IVd/120.

Unter Bezug auf die heutige telefonische Unterredung mit Herrn Dr. Hampel übersenden wir Ihnen als Anlage Abschrift unseres Schreibens an das Reichspatentamt vom 2.8.d.J. auf den Bescheid des R.P.A. vom 8.7.d.J., sowie Fotokopie eines hier heute eingegangenen Schreibens des R.P.A.

Anlagen.

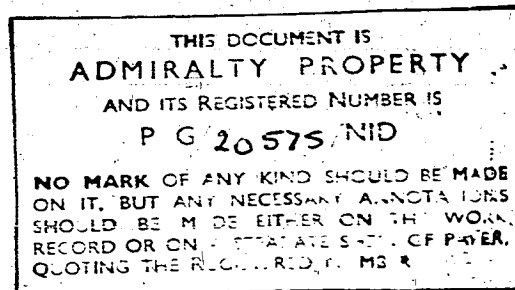
2. August 1943

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61.
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 56 470 IVd/120.

Im Besitz des patentamtlichen Bescheides vom 8.7.d.J. teilen wir höflich mit, dass wir das Verfahren der oben bezeichneten Anmeldung in wehrwirtschaftlicher Beziehung für besonders wichtig halten, und dass die Erteilung des Patentes aus diesem Grunde bis auf weiteres ausgesetzt werden muss. Wir haben uns an eine Wehrmachtdienststelle wegen einer Bestätigung unserer Auffassung gewandt. Da diese Bestätigung erst nach Prüfung der Angelegenheit durch die Wehrmachtdienststelle zu erwarten ist, bitten wir, uns für die Erledigung des Bescheides vom 8.7.d.J. eine Frist von 3 Monaten, nämlich bis zum 12. Oktober d.J., zu bewilligen. Wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten nehmen wir an, dass unserer Bitte entsprochen worden ist.

I. V. Edm



STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER-WILHELM-PLATZ 2

16. Juli 1943

An die
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten.

Betr.: St 56 47o IVd/12o.

In der Anlage übersenden wir Fotokopie eines Bescheides
des Reichspatentamtes vom 8. Juli d.J. mit der Bitte um Stellung-
nahme.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 7. Juli 1943
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher 174821

Aktenzeichen: st 56 470 Iva/ 12 o

Anmelder:

An

Studium- und Verwertungsgesellschaft m. b. H.

in Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Bei allen Zuschriften und
Zahlungen erforderlich

Reichsbank-Girokonto 1/150
Postscheckkonto 2 Berlin
Bankkonto 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin

Ihr Zeichen:

In Sachen der obigen Anmeldung steht gemäß § 2 Abs. 4 der Verordnung über außerordentliche Maßnahmen im Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12.5.1943 (RGBl. II S. 150 ff.) die Erteilung eines Patents bevor. Da der Anmelder seinerzeit die Aussetzung der Bekanntmachung der Anmeldung beantragt hatte, wird innerhalb eines Monats um Mitteilung ersucht, ob etwa dem damaligen Antrage Gründe der Landesverteidigung zu Grunde lagen. Bejahendenfalls ist ein neuer Antrag auf Aussetzung des Verfahrens einzureichen. Dem Antrage ist entweder eine Bescheinigung der zuständigen Wehrmachtdienststelle beizufügen, nach der die Bekanntmachung der Erteilung des Patents und die Ausgabe der Patentschrift den Interessen der Landesverteidigung zuwiderlaufen würde, oder die Mitteilung der Wehrmacht, die den Anmelder s. Zt. veranlaßt hatte, die Aussetzung der Bekanntmachung zu beantragen.

G.D.S.

Einschreiben

Kr. Pat. 14 d
6.1943.6000

12. JULI 1943

AKL-Z.

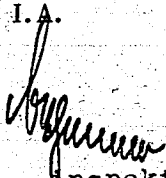
Können

Können Gründe der Landesverteidigung für eine Aussetzung des Verfahrens nicht geltend gemacht werden, so ist eine weitere Mitteilung nicht erforderlich, da beim Ausbleiben eines Antrages nach Ablauf der obigen Frist der Erteilungsbeschluss zugestellt werden wird.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Beschwerdesenat

I. A.



Regierungsinspektor

ze

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 332/62

An die

Studien- u. Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.

W. A. L. I. E. I. N. - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen:

29. MRZ 1943

Edm

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Tag

Betreff

Anmeldung St 56 470 IVa/12.0

Pat.-Abt. Man/Am 27.3.1943

Auf Ihr Schreiben vom 4. März 1943:
übersenden wir Ihnen in der Anlage einen Aus-
setzungsantrag, und wir bitten Sie, densel-
ben umgehend an das Reichspatentamt weiter-
leiten zu wollen. Eine Bekanntmachung der
Anmeldung halten wir einstweilen nicht für
z. eckmäßig.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

J. J. Förster

Anlage: in Abt. an das Patentamt.
Durchschrift

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

Mülheim-Ruhr d. 27. März 1943

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61
Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/12 o

Hiermit wird der Antrag gestellt, die Bekanntmachung der obenbezeichneten Patentsanmeldung auf die Dauer von zunächst drei Monaten aussetzen zu wollen, da es zweckmässig ist, dass die erfindungsgemäss beschriebenen Kontakte während der Kriegszeit nicht bekannt werden.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

4. März 1943

An die

Ruhrchemie A.-G.

Oberhausen - Holten.

Betr.: St 56 470 IVd/12o.

In der Anlage übersenden wir Fotokopie des Bekannt-
machungsbeschlusses in obiger Sache. Wir bitten um Mitteilung,
ob Sie Bedenken gegen eine sofortige Bekanntmachung haben.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 22. Januar 1943
Girichiner Straße 97-103
Telefon: 17 43 21

Offenzeichen: St 56 470 IVd/12 o

Anmelder:

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto 1/159,
Postsparkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 200 73 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

An

Studien- und Verwertungs

Gesellschaft m.b.H.

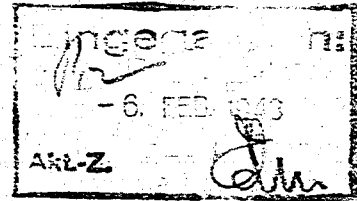
in Mülheim - Ruhr

Kaiser Wilhelm Platz 2

Ihr Zeichen:

Erkennt

B e s c h l u s s



Die Patentanmeldung der Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H. in Mülheim-Ruhr, Kaiser Wilhelm Platz 2 ist bekanntzumachen, und zwar in der Klasse 12 o, Gruppe 1/03 mit der Bezeichnung:

"Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen."

Anmeldetag ist der 31. Juli 1937.

Die Bekanntmachung erfolgt, da ein Antrag auf Aussetzung nicht vorliegt, nach Eingang der Bekanntmachungsgebühr, siehe Anlage.

Zur Auslegung sind bestimmt:

Erfindernennung, eingegangen am 27. Juni 1942,
Beschreibung und 1 Patentanspruch, eingegangen am 16. Februar 1942.

Auf Seite 1, Zeile 7 wurde "an" durch "mit" und "üblich sind" durch "erhalten werden" ersetzt. Die Beiden ersten Sätze des Ausführungsbeispiels erhielten die Fassung "Man löst Eisen-2-Chlorid und Kupfer-2-Chlorid derart in Wasser auf, daß 4 Teile Eisen auf 1 Teil Kupfer entfallen. Der erhaltenen Lösung wird die zur Füllung des Eisens und Kupfers theoretisch nötige Natriumcarbonat-Menge heiß zugegeben." In der letzten Zeile auf Seite 2 wurde nach "10g" "im Kontakt enthaltenen Eisens" eingefügt und der Rest der Zeile gestrichen. Auf Seite 3, Zeile 1 wurde "wurden" in "werden", auf Zeile 2 "stieg" in "steigt", auf Zeile 3 "belieb" in "beträgt" geändert und auf Zeile 3 "sich auf" und auf Zeile 4 "bestanden" gestrichen. Auf Seite 4, 4. Absatz, letzte Zeile wurde "sind" durch "werden" ersetzt.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

J. Schmidt
J. Schmidt.

G. D. G.

Einschreiben

Kzt. Pat. 45
11.1942.50000

Schh

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MÜLHEIM-RUHR
KAISER-WILHELM-PLATZ 2

22. Juni 1942

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61.
Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/120.

In Erledigung des Bescheides vom 19. Mai d. J. übersenden
wir beifolgend eine neue Erfindernennung, die auch die im Be-
scheid vom 19. Mai 1942 gewünschten Angaben enthält.

Anlage.

24. Juni 1942

An das
Reichspatentamt
Berlin SW 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVa/12e.

E r f i n d e r n e n n u n g .

Als Erfinder der unserer oben bezeichneten Patent-
anmeldung zugrunde liegenden Erfindung sind zu nennen

Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,
Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr, Lembkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an dieser Er-
findung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Koh-
lenforschung in Mülheim a. d. Ruhr gemacht worden. Alle in
diesem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und
wirtschaftlich nach der Satzung unserer Gesellschaft uns zu.
Diese Satzung ist am 26. Oktober 1925 in Kraft getreten.

Reichspatentamt

Eingegangen
30. Mai 1942
Hr.

Berlin SW 61, den 19. Mai 1942.
Sitzlicher Straße 97-103
Fernsprecher: 17 43 21

Offenzeichn: St 56. 470 IVa/12 o

Anmelder: _____

In
Firma Studien-u. Verwertungs-

G. m. b. H.

Befehlende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto 17159,
Postkassenkonto: Str. 2 Berlin,
Bankkonto: 2073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

in Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Ihr Zeichen: _____

Auf die Eingabe vom 13. Februar 1942.

In der Erfindernennung ist innerhalb unten stehen-
der Frist anzugeben, ob die erwähnten Satzungen die-
jenigen der "Studien- u. Verwertungsgesellschaft m. b. H."
sind oder die des "Kaiser-Wilhelm-Institutes für
Kohlenforschung". Weiter ist noch das Datum des In-
krafttretens dieser Satzungen nachzutragen.

Frist: e i n Monat.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

J. Schmidt
J. Schmidt.

Klg/

G. D. G.

Einschreiben

K3I. Pat. 45
4. 1942. 50000

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

MÜLHEIM-RUHR, den
Kaiser-Wilhelm-Platz Nr. 2

13. Februar 1942

Bankkonto:
Dresdner Bank, Filiale Mülheim-Ruhr

Fernsprecher:
Mülheim-Ruhr, Sammel-Nr. 405 41

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVa/120.

E r f i n d e r n e n n u n g .

Als Erfinder der unserer oben bezeichneten Patent-
anmeldung zugrunde liegenden Neuerung sind zu nennen

Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilh.-Platz 2;
Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr, Lembkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an dieser Erfin-
dung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Koh-
lenforschung in Mülheim a. d. Ruhr gemacht worden. Alle in diesem
Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaft-
lich nach der Satzung uns zu.

Studien- und Verwertungs-G. m. b. H.
in Mülheim-Ruhr.

Franz Fischer

14. Februar 1942

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/120.

"Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger
und leicht verflüssigbarer aliphatischer Kohlen-
wasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ent-
haltenden Gasen."

Als Anlage übersenden wir Ihnen Durchschlag
unserer heute dem Reichspatentamt übersandten Eingabe
in Sachen der obigen Patentanmeldung. Wir haben einige
kleine Änderungen darin gemacht.

Anlage

Studien- und Verwertungs-
gesellschaft m.b.H.

Mülheim-Ruhr, den 11. Februar 1942

An das
Reichspatentamt

B e r l i n SW 61
Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/12 o

Auf die mündliche Verhandlung vom 16. Dezember 1941:

In der Anlage wird eine neue Beschreibung eingereicht, welche dem Amtlicherseits als gewährbar bezeichneten einzigen Patentanspruch angepasst ist.

Die ausgeschiedene Vorbehandlung der Kontakte mit reinem Kohlenoxyd soll zum Gegenstand einer prioritätsbegründeten Neuanmeldung gemacht werden und es wird gebeten, zu ihrer Einreichung eine Frist von drei Monaten bewilligen zu wollen.

Die vorgeschriebene Erfindernennung liegt bei.

Es wird gebeten, nunmehr die Bekanntmachung der Anmeldung verfügen zu wollen.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

Anlage: Neue Beschreibung i.D.
Erfindernennung

13. Februar 1942

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/120.

E r f i n d e r n e n n u n g.

Als Erfinder der unserer oben bezeichneten Patent-
anmeldung zugrunde liegenden Neuerung sind zu nennen

Prof. Dr. Franz Fischer, Mühlheim-Ruhr, Kaiser-Wilh.-Platz 2,
Dr. Helmut Pichler, Mühlheim-Ruhr, Lembkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an dieser Erfin-
dung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Koh-
lenforschung in Mühlheim a. d. Ruhr gemacht worden. Alle in diesem
Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaft-
lich nach der Satzung uns zu.

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVa/120.

Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen.

Zur Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist die Verwendung von Eisenkontakten bekannt, die bei 300° und darüber liegenden Temperaturen mit reduzierend wirkenden Gasen, beispielsweise Wasserstoff, vorbehandelt wurden. Derartige Katalysatoren liefern jedoch nur sehr ungünstige Synthesergebnisse, welche weit hinter den Ausbeuten zurückbleiben, die an Kobaltkontakten üblich sind. Ausserdem ist die Lebensdauer der bisherigen Eisenkatalysatoren nur so gering, dass ein wirtschaftlicher Synthesebetrieb mit ihrer Hilfe bisher nicht möglich war.

Es wurde gefunden, dass man bei der Benzinsynthese auch mit Eisenkontakten hervorragend gute und den Kobaltkatalysatoren gleichwertige Betriebsergebnisse erzielen kann, wenn die Eisenkontakte vor ihrer Verwendung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb von 200°, - vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich -, unter Drucken vorbehandelt werden, die wesentlich unterhalb des nachherigen Synthesedrucks liegen. Die Vorbehandlung kann beispielsweise bei Atmosphärendruck erfolgen. Sie ist zur Herstellung eines hochaktiven Katalysators solange fortzusetzen, bis das Höchstmass der Gaskontraktion erreicht ist, die ihrerseits beispielsweise bei Verwendung von Mischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$) bei 30% liegt.

Erst die erfindungsgemässe Arbeitsweise, welche darin besteht, dass die länger andauernde Kohlenoxyd-Wasserstoff-Kontaktvorbehandlung (Formierung) und die eigentliche Kohlenwasserstoffsynthese bei verschiedenen Drucken durchgeführt werden, verleiht dem Katalysator eine ausreichende Lebensdauer

und versetzt ihn in die Lage, das Synthesegas mit wirtschaftlicher Ausbeute in höhere Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Bei der Benutzung dieser Kontakte kommen Synthesedrucke von 2 - 50 at und unterhalb 320° liegenden Synthesetemperaturen zur Anwendung.

Die Verwendung der erfindungsgemäß vorbehandelten (formierten) Eisenfüllungskontakte bei erhöhtem Synthesedruck und verhältnismäßig niedriger Synthesetemperatur unter Benutzung Kohlenoxydreicher Synthesegase liefert eine wesentlich höhere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, während Betriebsperioden, die um ein Vielfaches länger sind, als sie bisher bei Eisenkontakten technisch ersielbar waren. Im Gegensatz zur bisherigen Kenntnis ist nunmehr die Herstellung von dauerhaften Eisenkontakten möglich, die ebenso wirtschaftliche Ausbeuten an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen liefern, wie sie bisher nur bei Kobalt-Thorium-Kontakten bekannt waren.

Nähere Einzelheiten sind aus den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Ausführungsbeispiel.

Man löste Eisen-2-Chlorid und Kupfer-2-Chlorid derart in Wasser auf, dass 4 Teile Eisen auf 1 Teil Kupfer entfielen. Die erhaltene Lösung wurde mit der theoretischen Natriumcarbonat-Menge heiß gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 0,125% Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet und danach gekörnt oder gepresst oder auf Trägern angeordnet in den Reaktionsraum, z.B. in ein Druckrohr, eingefüllt.

Zur Formierung leitete man bei 240° und Atmosphärendruck über den Kontakt zunächst ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, das auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthält ("Mischgas"). Die infolge der Umsetzung eintretende Gas-Kontraktion stieg im Verlauf von drei Tagen langsam auf 30%. Danach wurde auf Druck umgestellt und bei 15 at und 260° mit einem Gasgemisch gearbeitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält. Über je 10 g Kontakt-Eiseninhalt

wurden stündlich 4 Liter Gas (bezogen auf Atmosphärendruck) geleitet. Die Kontraktion betrug auf 50%. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen belief sich auf 150 - 180 g je cbm Gas. Hiervon bestanden 80 - 90 g aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein druckfestes Sammelgefäß abließen. Der Rest bestand aus leicht flüchtigem Benzin und gasförmigen aber leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen, die mit Hilfe von aktiver Kohle oder auf andere Weise gewonnen werden konnten.

Bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur blieb die Aktivität des Kontaktes monatelang in der gleichen Höhe erhalten.

Ein Eisenkontakt mit dem im obenstehenden Beispiel genannten Gehalt an Kupfer bleibt ein "Eisen-Kontakt", weil als das die Synthese bewirkende Metall lediglich das Eisen anzusehen ist.

Ausser dem im Beispiel genannten Eisen-Kupfer-Kontakt können auch Palladiumkontakte verwendet werden, die nur aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen, ferner solche, die ausser Eisen oder Eisen und Kupfer noch zusätzlich beispielsweise Manganverbindungen oder Verdünnungsmittel, wie z.B. Kieselgur, enthalten. Derartige Zusätze erhöhen u.U. die Aktivität oder die Lebensdauer der Katalysatoren. Der für die Kohlenoxydhydrirung wesentliche Bestandteil ist aber stets das Eisen.

Ein besonderer Vorteil der neuen Kontakte besteht darin, dass abgesehen von den hohen Syntheseausbeuten und der lange andauernden unverminderten Kontaktaktivität bei der Kohlenoxydhydrirung nunmehr ohne die verhältnismässig teuren und nur in beschränktem Umfang zur Verfügung stehenden bisherigen Kontaktmetalle, wie Kobalt und Thorium, gearbeitet werden kann.

Für die Aktivität der neuen Eisen-Kontakte ist ferner ihr 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 den Eisenkontakt zweckmässig nur wenige Zehntel Prozente an Alkali, beispielsweise 0,25% 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 Füllung mit Kaliumacetat oder Natriumcarbonat hergestellt wurden, kann der gewünschte Alkaligehalt durch unvollständige Abwaschung des von der Mutterlauge befreiten Niederschlages erreicht werden. Unter Umständen aber wird es, um über den Alkaligehalt des Kontaktes genau Bescheid zu wissen, zweck mäßig sein, ihn zunächst möglichst vollständig durch Waschen bzw. Extraktion vom Alkali zu befreien, um darauf die gewünschten Mengen an Alkalizusetzen.

Weiterhin wurde festgestellt, 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 den Gas eine doppelt so grosse Aufenthaltsdauer am Kontakt zur Verfügung zu stellen, als bei 10 Atmosphären.

Will man die bei den Umsetzungen auftretende Reaktionswärme durch Wasserkühlung - wofür das Arbeiten bei möglichst niedriger Synthesetemperatur besonders wichtig ist - abführen, dann ist es u.U. vorteilhaft, bei einem Druck zu arbeiten, der gleich dem Druck des Wasserraumes ist, also z.B. bei 240° unter 35 Atmosphären, bei 260° unter 50 Atmosphären usw., weil die Kontaktkammer dann weder von aussen noch von innen druckbeansprucht sind.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck von etwa 2 - 50 at bei höheren, aber unter 320° liegenden Temperaturen über Eisenkatalysatoren, welche durch Füllung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind, dadurch gekennzeichnet, dass ein Eisenkontakt verwendet wird, der vor seiner Verwendung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb 200°,- vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich - unter wesentlich unterhalb des zu verwendenden Synthesedruckes liegenden Drucken, beispielsweise bei Atmosphärendruck, solange verschandelt wird, bis die Gaskontraktion ihren Höchstwert (bei Mischgas etwa 30 %) erreicht hat.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbankgirokonto Oberh.-Sterkrade
Kontonummer 332/82

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Eingegangen
11. FEB 1942
Akt-Z.

An die
Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Mülheim - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz Nr. 2

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt.-Ham/Am

den
10. Februar 1942

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Anmeldung St 56 470 iVd/12 o

Unter Bezugnahme auf die am 9. d.M. stattgefundene telefonische Unterredung mit Ihrem Herrn Dr. Pichler überreichen wir Ihnen in der Anlage die dem amtsseitig gewährten Patentanspruch angepassten neuen Unterlagen und bitten Sie, dieselben einschliesslich der vorgeschriebenen Erfindernennung fristgemäss weiterleiten zu wollen.

Für die geplante Neuanschuldung des ausgeschiedenen Teiles wären uns einige Zahlenangaben erwünscht, die wir den Beschreibungsunterlagen als Ausführungsbeispiel einfügen möchten.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Neue Beschreibung i.D.
1 Exemplar für Ihre Akten
Erfindernennung
Eingabe an das R.P.A.
Durchschrift f. Ihre Akten

Betr.: Anmeldung St 55 470 IVa/12 o

Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger und leicht
verflüssigbarer aliphatischer Kohlenwasserstoffe
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen

Zur Ausführung der katalytischen Kohlenoxydhydrierung ist die Verwendung von Eisenkontakten bekannt, die bei 300° und darüber liegenden Temperaturen mit ~~Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen~~ ^{Reduzierung vorbehandelt} ~~vorbehandelt sind~~ ^{würden.}. Derartige Katalysatoren liefern jedoch nur sehr ungünstige Synthesergebnisse, welche weit hinter den Ausbeuten zurückbleiben, die an Kobaltkontakten üblich sind. Ausserdem ist die Lebensdauer der bisherigen Eisenkatalysatoren nur so gering, dass ein wirtschaftlicher Synthesebetrieb mit ihrer Hilfe bisher nicht möglich war.

Es wurde gefunden, dass man bei der Benzinsynthese auch mit Eisenkontakten hervorragend gute und den Kobaltkatalysatoren gleichwertige Betriebsergebnisse erzielen kann, wenn die Eisenkontakte vor ihrer Verwendung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb von 200°, vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich-, unter Drucken vorbehandelt werden, die wesentlich unterhalb des nachherigen Synthesedruckes liegen. Die Vorbehandlung kann beispielsweise bei Atmosphärendruck erfolgen. Sie ist ~~in jedem Fall~~ ^{zur Herstellung eines hochwertigen Katalysators} solange fortzusetzen, bis das Höchstmass der Gaskontraktion erreicht ist, die ihrerseits ~~beispielsweise bei 30 % liegt.~~ ^{bei Verwendung von Wasser (0,6:1,1 = 1:2)}

Erst die erfindungsgemässe Arbeitsweise, welche darin besteht, dass die länger andauernde Kohlenoxyd-Wasserstoff-Kontaktvorbehandlung (Formierung) und die eigentliche Kohlenwasserstoffsynthese bei verschiedenen Drucken durchgeführt werden, verleiht dem Katalysator eine ausreichende Lebensdauer und versetzt ihn in die Lage, das Synthesegas mit wirtschaftlicher Ausbeute in höhere Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Bei der Benutzung dieser Kontakte kommen Synthesedrucke von 2 - 50 at und unterhalb von 320° liegenden Synthesetemperaturen zur Anwendung.

Die Verwendung der erfindungsgemäss vorbehandelten (formierten) Eisenfällungskontakte bei erhöhtem Synthesedruck und verhältnismässig niedriger Synthesetemperatur unter Benutzung kohlenoxydreicher Synthesegase liefert eine wesentlich höhere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen, während Betriebsperioden, die um ein Vielfaches länger sind, als sie bisher bei Eisenkontakten technisch erzielbar waren. Im Gegensatz zur bisherigen Kenntnis ist nunmehr die Herstellung von dauerhaften Eisenkontakten möglich, die ebenso wirtschaftliche Ausbeuten an festen, flüssigen und leicht verflüssigbaren Kohlenwasserstoffen liefern, wie sie bisher nur bei Kobalt-Thorium-Kontakten bekannt waren.

Nähere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Man löste Eisen-2-Chlorid und Kupfer-2-Chlorid derart in Wasser auf, dass 4 Teile Eisen auf 1 Teil Kupfer entfielen. Die erhaltene Lösung wurde mit der theoretischen Natriumcarbonat-Menge heiss gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 0,125 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet und danach gekörnt oder gepresst oder auf Trägern angeordnet in den Reaktionsraum, z.B. in ein Druckrohr, eingefüllt.

Zur Formierung leitete man bei 240° und Atmosphärendruck über den Kontakt zunächst ein Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch, das auf 1 Raumteil Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthielt ("Mischgas"). Die infolge der Umsetzung eintretende Gas-Kontraktion stieg im Verlauf von drei Tagen langsam auf 30 %. Danach wurde auf Druck umgestellt und bei 15 at und 260° mit einem Gasgemisch gearbeitet, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthielt. Über je 10 g Kontakt-Eiseninhalt wurden stündlich 4 Liter Gas (bezogen auf Atmosphärendruck) geleitet. Die Kontraktion stieg auf 50 %. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen belief sich auf 130 - 150 g je cbm Gas. Hiervon bestanden 80 - 90 g aus festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche vom Kontakt in ein druck-

Der Rest bestand

festes und ausreichend erwärmtes Sammelgefäß abliefen. Etwa 50 g ~~aus~~ ^{aus} ~~50 g~~ ^{50 g} ~~is~~ ^{is} ~~oben~~ ^{oben} ~~waren~~ ^{waren} ~~leicht~~ ^{leicht} ~~flüchtigen~~ ^{flüchtigen} ~~Benzin,~~ ^{und Gas für} ~~das~~ ^{das} ~~in~~ ⁱⁿ ~~Dampf~~ ^{Dampf} ~~form~~ ^{form} ~~mit~~ ^{mit} ~~dem~~ ^{dem} ~~Abgas~~ ^{Abgas} ~~ausgetragen~~ ^{ausgetragen} ~~wurde~~ ^{wurde} ~~und~~ ^{und} ~~mit~~ ^{mit} ~~Hilfe~~ ^{Hilfe} ~~von~~ ^{von} ~~aktiver~~ ^{aktiver} Kohle oder auf andere Weise gewonnen werden konnte. Der Rest der gebildeten Kohlenwasserstoffe bestand aus Gasol.

Bei allmählicher Steigerung der Arbeitstemperatur, die sich in 4 Wochen beispielsweise auf 5° belief, blieb die Aktivität des Kontaktes monatelang in der gleichen Höhe erhalten.-

Ein Eisenkontakt mit dem im obenstehenden Beispiel genannten Gehalt an Kupfer bleibt ein "Eisen-Kontakt", weil als die Synthese bewirkende Metall lediglich das Eisen anzusehen ist.

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 zusätzlich beispielsweise Manganverbindungen oder Verdünnungsmittel, wie z.B. Kieselgur, enthalten. Derartige Zusätze erhöhen u.U. die Aktivität oder die Lebensdauer der Katalysatoren. Der für die Kohlenoxydhydrierung wesentliche Bestandteil ist aber stets das Eisen.

Ein besonderer Vorteil der neuen Kontakte besteht darin, dass abgesehen von den hohen Syntheseausbeuten und der lange andauernden unverminderten Kontaktaktivität bei der Kohlenoxydhydrierung nunmehr ohne die verhältnismässig teuren und nur in beschränktem Umfang zur Verfügung stehenden bisherigen Kontaktmetalle, wie Kobalt und Thorium, gearbeitet werden kann.

Für die Aktivität der neuen Eisenkontakte ist ferner ihr 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 0,25 % 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 unvollständige Auswaschung des von der Mutterlauge befreiten Niederschläges 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, um darauf die gewünschten Mengen an Alkali zuzusetzen.

Weiterhin wurde festgestellt, 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 dem Gas eine doppelt so grosse Aufenthaltsdauer am Kontakt zur Verfügung zu stellen, als 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 dem Druck des Wasserraumes ist, also z.B. bei 260° unter 50 Atmosphären usw., weil die Kontaktkammern dann weder von aussen noch von innen druckbeansprucht sind.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck von etwa 2 - 50 at bei höheren, aber unter 320° liegenden Temperaturen über Eisenkatalysatoren, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind, dadurch gekennzeichnet, dass ein Eisenkontakt verwendet wird, der vor seiner Verwendung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb 200°, - vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden

*(Wichtiges
Arbeiten den
möglichst
niedrigen
Druckes temp.
benutzen
wichtig ist)*

Temperaturbereich- unter wesentlich unterhalb des später zu verwendenden Synthesedruckes liegenden Drucken, beispielsweise bei Atmosphärendruck, solange vorbehandelt wird, bis die Gaskontraktion ihren Höchstwert (bei Mischgas etwa 30 %) erreicht hat.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT
M.B.H.

Reichspatentamt
Prüfungsstelle für Kl12 o
Anwesend:
RP-Dr.J.Schmidt als Prüfer
und Dr.Steil.

Berlin, den 16.Dezember 1941

In Sachen der Patentanmeldung
St 56 470 IVd/12 o

Anmelder: Studien- u.Verwertungs G,m.b.H.,
erschien en heute auf Ladung zur Anhörung
Herr Pat.Anw. Dr.W.Kalk,
ausgewiesen durch Vollmacht, und
Dr.H.Pichler.

Herr Dr.Pichler legte zunächst eingehend das
Wesen des Verfahrens dar und führte hierbei aus, daß
die Wirkung der Vorbehandlung mit Kohlenoxyd und Wasser-
stoff enthaltenden Gasen nicht etwa ^{nur} in einer Reduktion
bestände, sondern daß auch andere Wirkungen, offenbar
eine Karbidbildung von ausschlaggebender Bedeutung
sind. Daraus erklärte sich auch, daß eine Vorbehandlung
entsprechend den Vorschriften der französischen Patent-
schrift 814 636 nicht zu befriedigenden Ergebnissen
führt. Insbesondere ist eine Vorbehandlung mit Kohlen-
oxyd und Wasser stoff enthaltenden Gasen bei 300° und
höher praktisch infolge starker Kohlenstoffabscheidung
nicht möglich.

Zur Abgrenzung gegen die Vorveröffentlichung
wurde weiterhin noch die Behandlungsdauer in den
Anspruch hineingenommen. Die Vorbehandlung wird ~~nur~~
solange durchgeführt, bis das Höchstmaß der Gaskontrak-
tion erreicht wird. Diese liegt bei verwendetem Mischgas
bei etwa 30%, wie das Ausführungsbeispiel zeigt, ist
aber natürlich etwas vom Kohlenoxydgehalt des Gases
abhängig.

Die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd allein wird
entsprechend der Forderung des Bescheides vom 19.11.41
ausgeschieden. Die Anmelderin wird binnen unten stehen-
der Frist erklären, ob die Ausscheidung weiterverfolgt
werden soll oder nicht.

Für die vorliegende Anmeldung wurde folgender
Patentanspruch unter Streichung der bisherigen Ansprüche
2 und 3 vereinbart:

Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck von etwa 2 - 50 at bei höheren, aber unter 320° liegenden Temperaturen über Eisenkatalysatoren, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Eisenkontakt verwendet wird, der vor seiner Verwendung mit Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen oberhalb 200° - vorzugsweise in einem um etwa 240° liegenden Temperaturbereich - unter wesentlich unterhalb des später zu verwendenden Synthesedruckes liegenden Drucken, beispielsweise bei Atmosphärendruck, solange vorbehandelt wird, bis die Gaskontraktion ihren Höchstwert (bei Mischgas etwa 30%) erreicht hat. "

Frist zur Einreichung neuer Unterlagen: z w e i Monate.

v. u. g.

Dr. J. Schmidt

Dr. Steil

Abschrift erhalten:

13. Dezember 1941.

V o l l m a c h t .

Wir bevollmächtigen hiermit die Herren
Patentanwalt Dr. Wolfgang Kalk, Essen, und
Abteilungsleiter Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr,
uns in der in Sachen unserer Patentanmeldung
St 56 470 IVd/12 o am 16. Dezember 1941, 10 Uhr im
Reichspatentamt stattfindenden mündlichen Verhand-
lung zu vertreten.

9. Dezember 1941

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr./ St 56 470 IVd/120

"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe."

Unter Bezug auf unsere heutige telefonische Unterredung übersenden wir Ihnen anliegend Abschrift unserer Eingabe an das Reichspatentamt vom 9. November 1939.

Anlage

27. November 1941

L/Kz

Firma
Rührchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 470 IVd/120.

In der Anlage übersenden wir Ihnen Fotokopie
einer Verfügung des Reichspatentamtes vom 19.11.d.Js.
Wegen der Vorbereitung und der Wahrnehmung der in
dieser Verfügung anberaumten mündlichen Verhandlung
am 16.Dezember d.Js. bitten wir Sie, sich mit uns
ins Benehmen zu setzen.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin EB 61, den 19. November 1941
Eichstr. Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Patenzahlen: St 56 470 IVa/120

In

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Anmelder:

Eingegangen am

in Mülheim-Ruhr,

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben und Zahlungen erforderlich.

Reichspatentamt-Girokonto 1/159,
Postcheckkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

25. NOV 1941

Kaiser Wilhelm Platz 2

Ihr Zeichen:

Auf die Eingabe vom 28. April 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mitgeteilt.

Eine Formierung eines Kontakts für die Mitteldrucksynthese mit reduzierenden Gasen, also auch mit einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff, bei 300° und Drucken zwischen 2 und 100 at, also entsprechend den beanspruchten Maßnahmen ist aus der französischen Patentschrift 814 636, besonders Seite 1, Zeile 50 bis 56, Seite 2, Zeile 17 bis 26, bekannt. Diese Patentschrift steht daher nach wie vor patenthindernd entgegen. Es ist nämlich zu erwarten, daß eine vorteilhafte Formierung eines gefälten Eisenkontaktes in analoger Weise möglich ist. Die Formierung mit Kohlenoxyd allein ist aus den ersten Unterlagen nicht zu entnehmen. Dieses Merkmal ist zum ersten Mal im Anspruch 2 der Eingabe vom 4. Januar 1940 erwähnt, sodaß diesem Gegenstand der 31. Juli 1937 als Anmeldetag nicht zukommt. ~~Dieses~~ Er ist unter Vermeidung der Zurückweisung auszuscheiden.

Auch im Anspruch 2 kann nichts Eigenartiges gesehen werden, denn der Sachkundige wird beim Arbeiten bei bestimmten Drucken und Temperaturen die Verweilzeit im Ofen immer so auszuwählen, daß maximale Ausbeuten entstehen. Anspruch 2 erscheint daher nicht gewährbar. Überdies betrifft der Anspruch 2 nicht die Formierung und gefährdet daher die Einheitlichkeit der Anmeldung.

Auch Anspruch 3 scheint nicht gewährbar, denn der Sachkundige wird beim Arbeiten mit Wasserkühlung immer möglichst so arbeiten, daß ein großer Druckunterschied

an

G. D. S.

Einschreiben

KzI. Pat. 45
10.1941.50000

an den Kühlrohren nicht entsteht, damit die jeweiligen Temperaturbedingungen möglichst genau durch Verwendung dünner Wände eingehalten werden können.

Dem Antrag auf mündliche Verhandlung wird stattgegeben und ein Termin für diese auf den

16. Dezember 1941, 10 Uhr

im Reichspatentamt II.Stock, Zimmer 189 festgesetzt.

Anmeldung erbeten II.Stock, Zimmer 28. Es wird darauf hingewiesen, daß auch bei Nichtwahrnehmung des Termins Beschluß gefaßt werden kann.

Prüfungsstelle für Klasse 120.


J. Schmidt

Hk

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holteln

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holteln
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Starkrade

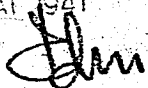
Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Orts- u. Bezirksverkehr 61151
Fernverkehr 60244

Eingegangen:

- 6. MAI 1941

Akt.-Z.



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

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

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Ham/Am

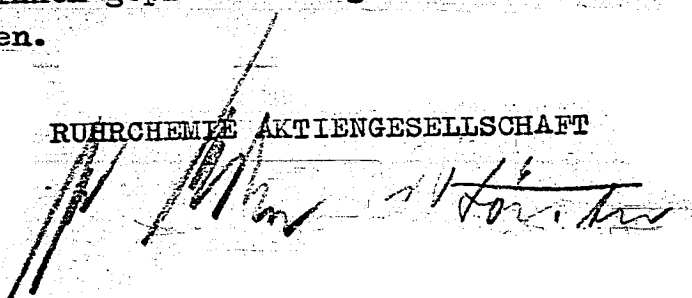
den
5. Mai 1941

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.

RUHRCHEMIE 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
Amtsbescheid 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
B e r l i n 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 Anspruchs 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 Entgegenhaltungen klar abgegrenzt sein. Eine neue Beschreibung wird in doppelter Ausfertigung eingereicht.

Dass bei 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.

Anlage:
Neue Unterlagen in doppelter
Ausfertigung.

Mülheim-Ruhr, den 30. Juli 1937
28. April 1941

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, dass man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° 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° -vorzugsweise in einem um etwa 240° 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 Kieselerde 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 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 1 : 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.

An die

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

Mülheim-Ruhr

Eingegangen:
12. FEB. 1941
Akt.-Z. *Edm*

Berlin, den... 8. 2. 1941.

Betr.: Akt.Z. St 56 470 IVd/120.

Entsprechend Ihrem Antrag vom 4.2.d.Js. erklärt sich
das Reichspatentamt mit der beantragten Fristverlängerung
zur Beantwortung des Bescheides vom 1. Oktober 1940 einver-
standen. *Frage 6. 5. 1941*

J. 4
Beumeritz
Regierungsinspektor

5.2.41

L/Kg.- Stud.

Firma
Ruh Chemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Anmeldungen St 56 470 IVd/12o
St 56 856 IVd/12o
St 58896 IVd/12o.

Unter Bezug auf unser Schreiben vom 7.v.Mts. teilen wir höflich mit, dass wir für die Beantwortung der noch unerledigten Bescheide in obigen Sachen eine weitere Fristverlängerung beantragt haben und zwar in Sachen

St 56 470 bis zum 6. Mai 1941.

St 56 856 bis zum 12. Mai 1941,

St 58 896 bis zum 9. Mai 1941.

4. Februar 1941

Ein Schreiben

L/Kz.-Stud.

An des
 Reichspatentamt
 Berlin SW 61
 Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 470 IVa/120.
 "Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe."

Infolge Einberufung zur Wehrmacht und Ausfall durch Erkrankung hat sich das Personal im Büro unseres Patentbearbeiters so vermindert, dass es uns nicht möglich ist, den Bescheid des Reichspatentamtes vom 27.9.1940 bis zum 6.2.41 zu beantworten. Wir bitten daher im Anschluss an unser Schreiben vom 12.12.v.Js., die Frist zur Beantwortung des genannten Bescheides um drei Monate, nämlich bis zum 6. Mai 1941, zu verlängern. Ihr Einverständnis bitten wir auf beiliegendem Formular zu bestätigen. Freiumschlag liegt bei.

Anlage

Bitte sorgfältig aufbewahren!
 Der Absender wird gebeten, nur den unumrandeten Teil auszufüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand: *1*) Brief* *2*) Nr. 211*

	RM	Rpf	Ge- wicht:	Kg	R
Menge:					
Wert oder Betrag:					
Empfänger:	<i>Legation</i>				
Bestimmungs- ort:	<i>Dresden</i>				

Postortnahme
[Signature]

Tagessempel: *[Circular Postmark]*

*) Vervielfachung der Abfertigungen umseitig.

STUDIEN- UND VERWERTUNGS-
GESELLSCHAFT M.B.H.
MOLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

7. Januar 1941

L/Kz

Firma
Ruhrechemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: Deutsche Anmeldungen St 56 470 IVd/120
St 56 856 IVd/120
St 58 896 IVd/120.

Unter Bezug auf unser Schreiben vom 6.v.Mts. teilen wir
höflich mit, dass wir für die Beantwortung der noch unerledig-
ten Bescheide in obigen Sachen Fristverlängerung beantragt haben,
und zwar:

in Sachen ST 56 470 bis zum 6. Februar 1941,
" " St 56 856 " " 12. " 1941,
" " St 58 896 " " 9. " 1941.

7. Januar 1941

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: Deutsche Anmeldungen St 56 470 IVd/120
St 56 856 IVd/120
St 58 896 IVd/120.

Unter Bezug auf unser Schreiben vom 6.v.Mts. teilen wir
höflich mit, dass wir für die Beantwortung der noch unerledig-
ten Bescheide in obigen Sachen Fristverlängerung beantragt haben,
und zwar:

in Sachen ST 56 470 bis zum 6. Februar 1941,
" " St 56 856 " " 12. " 1941,
" " St 58 896 " " 9. " 1941.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

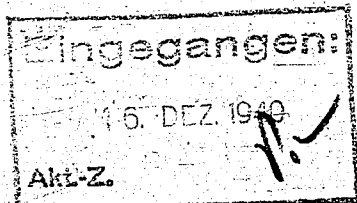
Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Starkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

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



An die

Studien- und Verwertungsgesellschaft
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
Pat.-Abt. Ham/Am

den
14. Dezember 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: St 56 470 IVd/12 o
St 56 856 IVd/12 o

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 6. Dezember d.J. und teilen Ihnen über die den beiden oben erwähnten deutschen Patentanmeldungen entsprechenden Auslandsschutzrechte folgendes mit.

Auf den Gegenstand der oben erwähnten Anmeldungen sind bisher meist in kombinierter Form folgende Auslandspatente erteilt worden.

Argentinien :	49 042
Belgien :	429 337
England :	518 614
Frankreich :	841 043
Italien :	363 998
	367 973
Südafrika :	908/38
	1478/38
Südrhodesien:	75/38
Ungarn :	122 138
	123 067

Weitere Anmeldungen schweben in USA, Australien, Böhmen-Mähren, Brasilien, Brit. Indien, Canada, Chile, Holland, Japan, Mandschukuo, Neusseland, Nordrhodesien, Norwegen, Schweden und Spanien.

In den Ländern, die mit Neuheitsprüfung arbeiten,
ist folgendes Material entgegengehalten worden.

1) US-Amerika : USA 1 698 602
1 801 382
1 875 273

Br.P. 293 185
457 934
474 448

DRP 524 468

Brennstoff-Chemie, Bd. 8, 1927, S. 166.

2) England: Br.P. 457 934 293 572
322 284 280 522
313 467 271 452
312 717 474 448
300 294

3) Holland: DRP 505 319
524 468

Br.P. 312 717

Fr.P. 664 420
660 678
635 950
738 349

USA 1 746 464

Ellis, The Chemistry of Petroleum Deri-
vates, 1937, Bd. II, S. 1236-37.

Brennstoff-Chemie, 1937, S. 161
" " 1926, S. 100

4) Canada: Can.P. 377 488
265 063
288 074

USA 1 801 382
1 798 288

Br.P. 449 274
457 934

DRP 614 975

Chemical Abstracts, Bd. 29, 1935, S. 6396⁶
S. 6401^{5.8}

Ellis, Hydrogenation of org. Substances,
1930, S. 682, 701-703

Brennstoff-Chemie, Bd. 14, 1933, S. 3-8

5) Böhmen-Mähren: Csl.P. 49 882

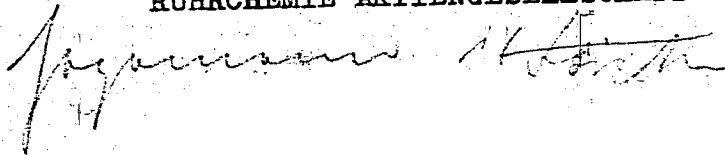
6) Japan: Br.P. 312 717

7) Norwegen: Norw.P. 43574
DRP 597 515

8) Schweden: Fr.P. 799 058

Wir hoffen, dass Ihnen diese Angaben genügen und
sehen Ihren sachlichen Angaben baldmöglichst entgegen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'F. ...', is written over the printed company name.

12. Dezember 1940

An das
Reichspatentamt
B e r l i n S W 61
Gitschinerstr. 97 -103

Betr.: Deutsche Anmeldung St 56 470 IVd/120.

"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe."

Infolge sehr starker Inanspruchnahme können wir nicht dazu, den Bescheid des Reichspatentamtes vom 27.9.d.Js., hier eingegangen am 7.10.d.Js., innerhalb der gestellten Frist bis zum 6. Januar 1941 zu beantworten. Wir bitten daher, die Frist für die Beantwortung um einen Monat bis zum 6. Februar 1941 zu verlängern. Wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten, nehmen wir an, dass die Fristverlängerung genehmigt ist.

6. Dezember 1940

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Höltten

Betr.: St 56 470 IVd/120.
St 56 856 IVd/120.
St 58 896 IVd/120.

Anbei übersenden wir Ihnen die letzten Äusserungen des Reichspatentamtes in Sachen unserer drei deutschen Eisenanmeldungen. Vorschläge zu ihrer Beantwortung werden wir Ihnen demnächst übersenden. Für die Bearbeitung dieser Anmeldungen bitten wir Sie, uns über den Stand der unseren deutschen Anmeldungen entsprechenden Auslandsanmeldungen unterrichten zu wollen. Es wäre uns vor allem auch wertvoll, zu wissen, was in den einzelnen Ländern entgegen gehalten wurde.

Die letzte Anmeldung haben Sie allerdings mit der Begründung, dass Sie selbst keinerlei Auslandsanmeldungen im Kriege getätigt haben, nicht im Ausland angemeldet.

Anlagen

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 27. September 1940
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Offenzeichen: St. 56 470 IVd/120

Anmelder: ---

In die Studien- und Verwertungs-
ges. m. b. H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Eingegangen:

7. OKT. 1940

Reichspatentamt-Girokonto,
Postsparkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

in Mühlheim-Ruhr
Kaiser Wilhelm Platz 2

Ihr Zeichen: 6004

Auf die Eingabe vom 4. Januar 1940

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in Klasse 120 durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen drei Monaten sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Weglassung des Wortes "Eisen-Misch-Katalysator" im neuen Patentanspruch stellt eine eindeutige Beschränkung nicht dar, da der Anmeldegegenstand nach wie vor auch Mischkatalysatoren umfassen soll, vgl. das Beispiel 1. Es ist daher weder die Verwendung von Eisen-Kobalt-Katalysatoren (Patentschrift 505 459) noch von Eisen-Cadmium-Katalysatoren (französische Patentschrift 635 950 und britische Patentschrift 300 294) ausgeschlossen worden. Im übrigen ist die genannte französische Patentschrift nicht auf cadmiumhaltige Katalysatoren (Seite 2, Zeile 25 ff.) beschränkt, umfaßt vielmehr auch andere Gemische von z.B. Eisen und Kupfer (vgl. Seite 1, Zeile 18 bis 22 und 39).

Hinsichtlich des Druckes enthält die genannte französische Patentschrift außer den allgemein gehaltenen Angaben auch bestimmte Angaben in den Beispielen, und zwar 1, 20, 50, 100 und 200 at. Demgegenüber bezeichnet auch der vorliegende Patentanspruch keinen bestimmteren Druckbereich

G. D. G.

Einschreiben

da

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einfacher Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Beschreibung, Ansprüche, Zeichnungen) sind dagegen 2 Ausfertigungen erforderlich.

Die in diesem Bescheid gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung. ~~Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichender, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patent-, Kupfer- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).~~

KzI. Pat. 45 m. Fr. = Zuf.
6.1939.50000

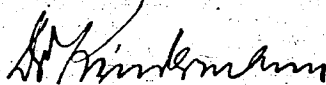
da er mit " 2 bis 50 at und darüber" unbegrenzt ist.

Im neuen Anspruch 2 stellen die Worte "aber unterhalb 500°" eine unzulässige Änderung des Gegenstandes der ursprünglich eingereichten Unterlagen dar, da eine solche Grenze dort nicht offenbart war. Die französische Patentschrift 814 636 steht somit nach wie vor dem Anmeldungsgegenstand, besonders dem hinsichtlich der Vorbehandlung nicht beschränkten Patentanspruch 1 entgegen. Auf Grund der ursprünglich eingereichten Unterlagen wäre eine Begrenzung der Vorbehandlungstemperatur höchstens auf 200 bis 240° zulässig.

Im übrigen wird noch auf die französische Patentschrift 660 133 verwiesen, aus der die Synthese mittels gefällter und alkalisierter Eisenkatalysatoren (z. B. Eisen-Kupferkatalysator) unter Verwendung von Wassergas bei Drucken zwischen 2 und 50 at und darüber und bei Temperaturen unterhalb 320° bekannt ist, vgl. besonders Seite 1, Zeile 33 ff., Seite 2, Zeile 26 bis 39 und Beispiel 5. Vgl. ferner auch die Patentschrift 524 468 (Klasse 120, Gruppe 1), besonders Seite 1, Zeile 57, und die Beispiele.

Demgegenüber kann auch auf Grund der neuen Unterlagen eine patentfähige Erfindung im Anmeldungsgegenstand nicht mehr gesehen werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120



Dr. Kindermann

Schmi



5. Januar 1940.

An die
Ruhrchemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Holten.

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

Anliegend übersenden wir Ihnen Durchschlag
eines Schriftsatzes nebst Unterlagen, den wir gestern
an das Reichspatentamt geschickt haben.

Anlagen.

4. Januar 1940.

An das
Reichspatentamt,
Gitschiner Straße 97/103,
Berlin S.W. 61.

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

Auf den Bescheid vom 29. September 1939:

Zur klareren Abgrenzung gegen die bereits bekannten Veröffentlichungen wurde bei Anspruch 1 das Wort "Eisenmischkatalysatoren" gestrichen, obwohl wir unter Eisenmischkatalysatoren nur solche verstehen, die neben Eisen Aktivatoren, wie z.B. Alkali oder Kieselgur, enthalten, nicht aber Metalle wie Kobalt oder Nickel, die anstelle des Eisens die Hydrierung des Kohlenoxyds übernehmen würden. Das hydrierend wirkende Metall soll bei der vorliegenden Anmeldung das Eisen sein. Dies geht auch aus den ursprünglichen Unterlagen Seite 2, Absatz 3 hervor, wo gesagt wird, daß das teure Kobalt auf Grund der vorliegenden Anmeldung vermieden werden kann.

Die bisherigen Ansprüche 2, 3 und 4 wurden gestrichen. Da die Alkalisierung von Eisenkontakten grundsätzlich schon lange bekannt ist (s.z.B. Ges. Abh. Kohle Band 10, Seite 384, 1930), haben wir diese Maßnahme in den Oberbegriff des Hauptanspruchs mit den Worten "alkalisierte Eisenkontakte" eingefügt.

Ferner wurde der bisherige Anspruch 5 (jetzt 2) durch Zusatz der Worte "aber unterhalb 500°" eingeschränkt.

Die Beschreibung wurde entsprechend abgeändert und ein Ausführungsbeispiel 2 angefügt.

Die neuen Unterlagen, welche die oben erwähnten Änderungen enthalten, werden in doppelter Ausfertigung anliegend eingereicht.

Zu der entgegengehaltenen Patentschrift F.P. 635 950 ist noch zu sagen, daß die Angabe, man könne Katalysatoren verwenden, die neben Kupfer, Silber, Gold, Zink oder deren Mischungen auch Elemente der Eisengruppe enthalten, es dem Fachmann nicht ermöglicht, gerade die Vorzüge eines unter bestimmten Bedingungen hergestellten und arbeitenden Eisenkatalysators zu erkennen. Dies umso mehr, als über die einzuhaltenden Druckgrenzen nichts ausgesagt ist, denn die Angabe, man könne bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck, ja sogar bei 1000 Atmosphären und mehr arbeiten, gibt keine Auskunft über den optimalen Druckbereich. Ferner enthält die Patentschrift nichts über eine Vorbehandlung der Katalysatoren, die nach unseren Erfahrungen eine weitere wesentliche Verbesserung der Aktivität und damit des Umsatzes brachte. Schließlich ist die Anmeldung besonders auf einen Zusatz von Cadmium oder Thallium abgestellt, der für uns ohne Bedeutung ist.

Die französische Patentschrift 814 636 betrifft ein Verfahren, bei welchem die Katalysatoren durch Zersetzung bei sehr hohen Temperaturen (oberhalb 500°, beim Beispiel bei 850°C) hergestellt werden müssen. Eine derartige Herstellungsweise wurde von uns nicht beansprucht und soll durch den neuen Anspruch 2 (bisher Anspruch 5) auch ausdrücklich ausgenommen werden.

Die englische Patentschrift 300,294 betrifft wieder ein Verfahren, bei welchem als Katalysatoren Eisen, Nickel oder Kobalt in Gemisch mit Cadmium oder Thallium Verwendung finden sollen. Über die optimalen Druckgrenzen ist auch hier nichts ausgesagt.

Aus keiner der entgegengehaltenen Vorveröffentlichungen kann entnommen werden, daß es unter ganz bestimmten Bedingungen möglich ist, an Eisenkatalysatoren aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ähnliche Ausbeuten wie an Kobaltkatalysatoren, nämlich etwa 150 g feste und flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm zu erhalten.

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.

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° 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 - 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)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten während langer Betriebsperioden beim Arbeiten unter Druck auch mit Eisenkontakten erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320° , durch Fällung hergestellte Kontakte und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden.

Verwendet man beispielsweise Eisenkontakte mit einem Verhältnis von Eisen : Kupfer = 4 : 1, die durch Fällung aus Eisenchlorid, Eisennitrat oder anderen geeigneten Eisensalzlösungen hergestellt sein müssen und leitet darüber beispielsweise bei einem Druck von 15 Atmosphären Wassergas ($\text{CO} : \text{H}_2 \approx \text{ca. } 1 : 1$), 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 - 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 : Wasserstoff = 1 : 2 (Mischgas) unter den beschriebenen Bedingungen verwendet, dann wurde nur eine Ausbeute von maximal 70 g festgestellt.

Die Kombination Eisenfällungskontakt, erhöhter Druck, 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 Ausbeute, 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 Kohlenoxydhydratierung 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 $1/4 \%$ 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.

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 drückbeansprucht 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 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 1 : 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 - 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.

Ausführungsbeispiel 2.

Der Eisenkatalysator wird aus einer wässrigen Eisen-nitratlösung durch Fällung mit Natriumcarbonat hergestellt. Der Niederschlag wird bis zur Alkalifreiheit gewaschen und hierauf mit 1 % K_2CO_3 versetzt und getrocknet. Vor der Inbetriebnahme unter Druck wird der Katalysator durch 24 Stunden bei 1/10 Atm. mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 1) bei 325° formiert. Hierauf wird der Kontakt mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch (3 : 2) (4 Liter je 10 g Fe und Stunde) bei einem Druck von 5 15 Atmosphären und einer Temperatur von 230° in Betrieb genommen. Es entstehen 150 g feste, flüssige und leicht verflüssigbare Kohlenwasserstoffe, von denen 2/3 bei Zimmertemperatur fest sind. Die Reaktionstemperatur kann durch etwa 4 Wochen konstant gehalten werden und muss dann zur Konstanthaltung des Umsatzes allmählich erhöht werden.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an alkalisierten Eisenkatalysatoren, ~~am~~ dadurch gekennzeichnet, daß Wassergas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über alkalisierte Eisenkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei beliebigen Drucken und Temperaturen oberhalb 200° aber

unterhalb 500° vorbehandelt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.), dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird wie der der Arbeitstemperatur entsprechende Wasserdampfättigungsdruck.

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

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Starkrade
Giro-Sammeldepot für Steuergutscheine:
Deutsche Bank, Filiale Oberhausen

Postcheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

4 JAN 1940
AKL-Z.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

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

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

3. Januar 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVa/12 o

Bezugnehmend auf den amtlichen Prüfungsbescheid vom 29. September 1939 möchten wir Ihnen folgende Mitteilungen machen:

Der ursprünglich eingereichte Patentanspruch 1 betrifft die Verwendung von gefällten Eisen- oder Eisen-Mischkatalysatoren bei Benutzung von Wassergas oder noch kohlenoxydreicherem Gasen unter Drucken von 2-50 at und bei Temperaturen unterhalb 320°C. Dieser Anspruch lässt sich aufgrund der Vorveröffentlichungen nicht mehr halten.

Eisenkatalysatoren sind vielfach bekannt geworden, darunter auch solche, welche kobaltfrei sind (vergl. F.P. 635 950, Beispiel 4). Das Merkmal der "Kobaltfreiheit" ist also nicht mehr zur Begründung der Patentfähigkeit brauchbar.

Wir haben ferner in Aussicht genommen, das Neuartige des Verfahrens durch die Verwendung von Wassergas oder noch kohlenoxydreicherem Gasen zu begründen, da Eisenkatalysatoren mit derartigen Gasen besonders gut arbeiten.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

zum Briefe an die Studien- und Verwertungs- vom 3. Januar 1940
 gesellschaft

Hiergegen ist anzuführen, dass die E.P. 300 294 auf S. 2, Zeile 13-15 erwähnt, dass mit Hilfe von Eisenkatalysatoren beliebige CO/H-Gasgemische umgesetzt werden können. Das gleiche ist aus der F.P. 635 950 ersichtlich (vergl. S.3, Zeile 11-16).

Als Schutzmöglichkeit bliebe u.E. noch der jetzige Anspruch 4, in welchem eine spezielle Tränkung mit Alkalicarbonat beansprucht wird. Gegebenenfalls könnten auch aus den Ansprüchen 5-7 patentbegründende Merkmale hergeleitet werden.

In allen diesen Fällen ergibt sich jedoch nur ein sehr beschränkter Schutzzumfang, sodass wir Sie bitten, uns nach Durchsicht der beiliegenden Patentschriften mitteilen zu wollen, auf welchen Gegenstand der Hauptanspruch abgestellt werden soll (Alkalitränkung, Formierung oder dergl.).

Wir halten es für zweckmässig, zur sachgemässen Erledigung des Prüfungsbescheides eine Frist von 3 Monaten nachzusuchen und bitten Sie, das beiliegende Fristgesuch nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: F.P. 814 636
 " 635 950
 E.P. 300 294
 Fristgesuch i.D.

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

Mülheim-Ruhr, den 4.1.1940

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW. 61

Gitschinerstr. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 470 IVd/12 o

Zur Erledigung des am 29. September 1939 in
Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ergangenen
Prüfungsbescheides wird um eine weitere

Frist von d r e i Monaten
gebeten, da es bei der derzeitigen Personalmangel noch
nicht möglich war, die entgegengehaltenen Vorveröffent-
lichungen eingehend durchzuarbeiten.

Wir merken uns als neuen Erledigungstermin
den 6. April 1940 vor und nehmen diesen als bewilligt
an, falls wir keine weitere Nachricht erhalten.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Py-Fink

6. November 1939.

An die
Rührchemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Holten.

Betr.: Deutsche Anmeldung St 56 470 IV d/ 12 o.

Beifolgend übersenden wir Ihnen im Original
einen Bescheid des Reichspatentamtes vom 29. September
1939 in obiger Sache, der innerhalb drei Monaten bis
zum 5. Januar 1940 zu beantworten ist. Wir bitten, den
Bescheid für Ihre Zwecke zu photokopieren und uns das
Original möglichst umgehend wieder zurückzusenden.

1 Anlage.

Herrnpatentamt
ausl. Amt des Reichspatentamtes
verbleibe
Edm. 21/11 36

September 1939

St. 56 47 17 5

Ma. Studien- und Verordnungsab. m. B. H.

Die folgende Angaben sind bei allen Eingaben und Sendungen erforderlich.
Patentamt-Gebühren
Dokumenten-Nr. 2
Kassennr.: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Generalbank, Berlin.

Eingangs
6 OKT 1939
Aktz

Ministerium für
Kaiser Wilhelm Platz 2

Über Zeichen:

Auf die Eingabe vom 11. Februar 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in Kl. 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen

drei Monaten

sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Nachdem die Verwendung von Eisen-Mischkatalysatoren unter den im Patentanspruch 1 bezeichneten Bedingungen als bekannt nachgewiesen worden war, beruhen nach der Beschränkung auf „im wesentlichen Kobaltfreie Eisenkatalysatoren die in der Anmeldung verbleibenden neuen Lösungen des Problems nicht mehr auf einem einheitlichen Lösungsprinzip, sodaß eine einheitliche Erfindung im Sinne des § 26, Abs. 1, Satz 2 des Patentgesetzes nicht mehr vorliegt.

Im übrigen war die Regel, daß kobaltfreie Eisenkatalysatoren verwendet werden sollen, als solche nicht in den ursprünglich eingereichten Unterlagen offenbart, sodaß der Anmeldegegenstand durch die beantragte Einfügung unzulässig abgeändert erscheint.

Schließlich ist es aber auch bekannt, mit kobaltfreien, durch Fällung hergestellten Eisenkatalysatoren die Drucksynthese bei Temperaturen bis 320° durchzuführen; vgl. die französischen Patentschriften ⁸³⁶ 635950 (bes. Seite 2, Zeile 34 und 76, und das Beispiel 4) und 814 636 (besonders das Beispiel), sowie die britische Patentschrift ¹¹⁶ 300 294 (bes. Seite 1, Zeile 75 ff. und Seite 4, Zeilen 31-36 und die Beispiele 1 und 2).

G. D. S.

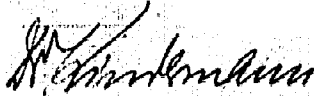
Das

Eingefrieden

Ksl. Dat. 45
6.1939.50000

Das Vorliegen einer patentfähigen Erfindung kann
daher nicht anerkannt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12-0.



Dr. Kindermann

Schu/



Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holtien

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holtien
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Sterkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Studien- und Verwertungsgesellschaft
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

16. August 1939

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Eisenkatalysatoren

Bezugnehmend auf unser gestriges Ferngespräch mit Ihrem Herrn Lindemann, teilen wir Ihnen mit, dass die den deutschen Patentanmeldungen St 56 470 (F 30) und St 56 856 (F 31) entsprechenden Erfindungsgegenstände im Ausland teilweise als gemeinsame Anmeldung eingereicht wurden. Von diesen Auslandsanmeldungen sind bereits erteilt und als Patentschrift erschienen u.a.: franz. Patent 841 043, ital. Patent 363 998 und 367 973.

Wir hoffen, dass Ihnen diese Angaben genügen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorsitzer des Aufsichtsrats, Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;
Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Heckel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmidt, Essen;
Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;
stellvertretend: Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr; Heinrich Waibel, Oberhausen-Holtien.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Sterkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

An die

Studien- u. Verwertungs-Gesellschaft m. b. H.

M ü l h e i m - R u h r .

Eingegangen:
13. FEB 1939
Akt-Z.

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Bru/Hmn.

11. Februar 1939.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Patentanmeldung St. 56 470 I v d / 12 o.

In der Anlage übersenden wir Ihnen eine Eingabe
an das Reichspatentamt und bitten um deren Weiterleitung.

R U H R C H E M I E A K T I E N G E S E L L S C H A F T

Vorsitzer des Aufsichtsrats, Dr. h. c. Gustav Knapper, Essen;
Vorstand, Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Heckel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmidt, Essen;
Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;
Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr (stellvertretend); Heinrich Waibel, Oberhausen-Holten (stellvertretend).

Mülheim-Ruhr, den 11.2.1939.

An das

Reichspatentamt,

B e r l i n S. W. 61.,

Gitschinerstr. 97-103.

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

Nach dem Verfahren der Anmeldung werden bei der Hydrierung des Kohlenoxyds zu höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Anwendung von Drucken von 2-50 Atm und darüber und bei Temperaturen unterhalb 320° durch Fällung oder Zersetzung hergestellte Katalysatoren angewandt, die als hydrierende Komponente ausschliesslich Eisen enthalten. Die Verfahrensgemäss zu verwendenden Eisen-Kontakte können gegebenenfalls mit Kupfer oder Alkali aktiviert worden sein.

Nach dem Beispiel 2 des DRP 505 459 wird jedoch ein Eisenmisch-Katalysator angewandt, der neben 59% Eisen und 30% Kupfer 12% Kobalt enthält. Während bei den verfahrensgemäss zu verwendenden Katalysatoren Eisen die hydrierende Komponente ist, glaubte die Inhaberin des entgegengehaltenen DRP 505 459 die hydrierende Wirkung des Eisens durch einen Zusatz von wesentlichen Mengen Kobalt verstärken zu müssen. Die Anmelderin hat aber gefunden, dass bei Anwendung von Eisen-Katalysatoren mindestens ebenso wirtschaftliche Ausbeuten an den gewünschten Kohlenwasserstoffen erzielt werden, als sie beispielsweise unter Verwendung von Kobalt-Katalysatoren bisher gewonnen wurden.

Das Verfahren der Anmeldung hat somit gegenüber der Entgegenhaltung den Vorteil, dass auf die Verwendung des teuren Kobalt als Hydrierungsmetall verzichtet und mit mindestens gleichem Erfolg die wesentlich billigeren Eisen-Katalysatoren verwendet werden können. Ferner kommt für die betriebliche Durchführung des Verfahrens noch hinzu, dass die Eisen-Katalysatoren nicht in dem Ausmasse temperaturempfindlich als die Kobalt-Katalysatoren sind.

Um den Anmeldegegenstand gegen die Entgegenhaltung deutlich abzugrenzen schlagen wir vor, im Anspruch 1 in der 2.-3.letzten Zeile die Worte "über Eisen- oder Eisenmisch-Katalysatoren" durch "über im wesentlichen kobaltfreie" - 2 -

Eisen- oder Eisenmisch-Katalysatoren" zu ersetzen.

Sollte der Herr Prüfer sich noch nicht zu einer Bekanntmachung des Anmeldegegenstandes entschliessen können, so bittet die Anmelderin um einen Termin zur mündlichen Verhandlung, um ihr Gelegenheit zu geben, die technischen Vorteile des anmeldungsgemässen Verfahrens nochmals eingehend darzulegen.

STUDIEN-und VERWERTUNGSGESELLSCHAFT.

v. Edin

22. November 1938.

An die
Ruhrchemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Holten.

Betr.: Deutsche Anmeldung St. 56 470 IV-d/12 o
"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasser-
stoffe."

Anliegend übersenden wir Ihnen einen Prü-
fungsbescheid des Reichspatentamtes vom 29. Oktober
d.J., der am 7. November bei uns eingegangen ist. Die
Frist zur Beantwortung läuft am 7. Februar 1939 ab.

Wir bitten Sie, von dem Prüfungsbescheid
eine Photokopie anzufertigen und uns das Original um-
gehend zurückzusenden.

1 Anlage.

Reichspatentamt

130
X

Berlin SW 61, den 29. Oktober 1938
Gitschiner Straße 97-103

Klassenz.: St 56 470 IV d / 12 o

An die Studien- und
Verwertungsgesellschaft mbH.

Name d. Anm.:

Abdruckzeichen und Name bei allen Eingaben und Zahlungen erbeten.

in Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm Pl. 2

Reichsbank-Girokonto;
Postsparkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Ihr Zeichen: 6004

Johny 4. Oktober 1939.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
„Synthese höherer aliphatischer Kohlen-
wasserstoffe“,
eingegangen am 31. Juli 1937 und auf die Eingabe vom
9. November 1937.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse
12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mit-
geteilt, binnen
d r e i M o n a t e n
sich zu äußern.

Es ist bereits ein Verfahren vorbeschrieben,
bei dem flüssige Kohlenwasserstoffe durch Umsetzung
von Wassergas unter 70 at Druck bei 280 ° über ei-
nen durch Fällung hergestellten Eisen-Mischkatalysator
hergestellt werden vgl. die Patentschrift 505 459 der
Klasse 12 o, Gruppe 1.

Demgegenüber liegt eine patentfähige Erfin-
dung im Gegenstand der Patentansprüche 1 - 7 anschei-
nend nicht mehr vor.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Dr. Kindermann

G. D. S.

Scha. *MM*

Einschreiben

Die in diesem Bescheide gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung.
Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichen-
der, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung
bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im
Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).

K31. Pat. 45 (neu) m. Fr. = 3uf.
5.1938.50000

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Sterkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Orts- u. Bezirksverkehr 611 51
Fernverkehr 6C2 44

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.,

M ü l h e i m - R u h r ,

Keiser Wilhelm-Platz 2.

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Axx.

den
28. Juni 1938.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Anmeldung St. 56 470 IVc/12c
" St. 56 856 IVd/12c.

Wir bitten um Weiterleitung der beiliegenden
Schreiben nebst Anlagen an das Reichspatentamt sowie
um schnellste Zustellung der Prioritätsbelege nach Eingang.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

J. J. J. J. J.

Anlagen



Vorsitzer des Aufsichtsrats, Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;
Vorstand, Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Heckel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmidt, Essen;
Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;
Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr (stellvertretend); Heinrich Waibel, Oberhausen-Holten (stellvertretend).

24. Juni 1938.

An die
Ruhrchemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Hölten.

Auf Grund der Unterredung, die zwischen Ihrem Herrn Dr.Kalk und unserem Herrn Dr.Pichler am 23. d.M. stattgefunden hat, übersenden wir Ihnen die Unterlagen für die Auslandsanmeldung, welcher die Prioritäten der deutschen Anmeldungen St. 56 470 und St. 56 856 zugrunde liegt. Falls nach Ihrer Meinung noch Abänderungen erforderlich sind, bitten wir, uns dies mitteilen zu wollen.

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° 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 - 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)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten an vorwiegend leichtsiedenden und klopffesten Kohlenwasserstoffen während langer Betriebsperioden mit Eisenkontakten

erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320°, Drucke von 2 - 100, vorzugsweise von 2 - 50 Atmosphären und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden, ferner durch Fällung bzw. Zersetzung hergestellte Kontakte, die zur Erzielung optimaler Ausbeuten vor ihrer Inbetriebnahme beim ^{einem niedrigeren} ~~Synthesedruck, bei niedrigeren Drucken,~~ vorzugsweise bei Atmosphärendruck mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen, beispielsweise dem Synthesegas, formiert werden.

Soll das Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch unter Verwendung von Eisenkontakt weitgehendst, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten, zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muss mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in dem durch die Gleichung



geforderten Verhältnis enthalten, also am besten 2 CO : 1 H₂ bis 1 CO : 1 H₂. Während die vollständige Umsetzung eines derartigen Gasgemisches bei gewöhnlichem Druck nicht möglich war und auch bei der direkten Inbetriebnahme unter Synthesedruck nicht gelingt, hat sich gezeigt, daß diese Umsetzung bei erhöhtem Druck nach vorheriger Formierung des Kontaktes, z.B. bei Atmosphärendruck, praktisch quantitativ durchgeführt werden kann.

Zweckmäßig stimmt man bei der Synthese Druck und Temperatur aufeinander ab. Dies geht aus beiliegender Abbildung hervor. In der Richtung der Abszisse sind die Arbeitstemperaturen angegeben, in der Richtung der Ordinate die Drucke. Die Gerade a gibt für verschiedene Arbeitsdrucke die untere Temperaturgrenze an, bei welcher mit befriedigendem Umsatz die Kohlenwasserstoffsynthese durchgeführt werden kann. Die Gerade a

zeigt, daß die bei Beginn des Prozesses anzuwendende Arbeitstemperatur umso höher gewählt werden muss, je höher der gewählte Druck ist. Die Gerade b zeigt die obere Temperaturgrenze an, bei welcher noch unter vornehmlicher Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden kann. Sie liegt bei Drucken von 10 bis 90 at bei etwa 310°C. Bei höheren Temperaturen beginnen andere Reaktionen, wie die Bildung gasförmiger und sauerstoffhaltiger Produkte, allmählich in den Vordergrund zu treten. Das innere schraffierte Feld der Abbildung zeigt die physikalischen Bedingungen, unter welchen bei Verwendung aktiver Eisenkatalysatoren und von kohlenoxydreichem Synthesegas optimale Ergebnisse erzielt werden. Arbeitet man beispielsweise bei 10 at, dann wird bei Punkt 1 (230 bis 235°) bereits ein teilweiser Umsatz im gewünschten Sinn erreicht. Erhöht man die Temperatur bis Punkt 2 (in diesem Fall annähernd 240°), dann werden maximale Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten, und zwar je nach der durchgesetzten Gasmenge 100 bis 150 g je cbm Synthesegas. Das Endgas besteht dann zum größten Teil aus Kohlensäure, evtl. vorhandenen inerten Bestandteilen und nebenher gebildetem Gasol und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ferner entsteht auch festes Paraffin und je cbm Gas einige Gramm Wasser. Will man nun den Prozeß während langer Betriebsperioden in Gang halten, dann muß zur Konstanthaltung des Umsatzes die Arbeitstemperatur allmählich erhöht werden, etwa um 2 - 3° je Woche. Von Punkt 2 bis Punkt 3 stehen nun fast 60° zur Verfügung. Fordert man nicht optimalen, d.h. nicht fast vollständigen Umsatz des Kohlenoxyds, dann kann man die Temperatur noch einige Zeit bis etwa 305 bis 310° steigern. Bei 30 at liegt

Schließlich sei erwähnt, 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.

Ausführungsbeispiele.

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 (anstelle von Natriumcarbonat kann man z.B. auch Kaliumcarbonat verwenden). Der Kontakt wird abfiltriert, bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen, mit 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 1 : 2 bei Atmosphärendruck über den Kontakt geleitet. Die infolge der Umsetzungen eintretende Kontraktion steigt während drei Tagen allmählich 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 - 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.

2.) Aus einer siedend heißen Lösung von Eisennitrat (mit z.B. 50 g Eisen im Liter) wird durch Einleiten eines kräftigen Ammoniakstromes das Eisen zweckmäßig unter Rühren ausgefällt. Der Eisenniederschlag wird abfiltriert und die Hauptmenge des Ammonitrats durch Waschen entfernt (die letzten Anteile entweichen von selbst beim nachfolgenden Erhitzen). Hierauf wird der gewaschene Kontakt mit $1/4$ % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet, gekörnt oder gepreßt und in den Kontaktapparat gefüllt. Zunächst wird bei etwa 250° bei Atmosphärendruck mit einem Gasstrom von beispielsweise 400 Ltr. je Stunde und kg Eisen eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (z.B. im Verhältnis 1 : 2 bis 3 : 2) vorbehandelt, bis infolge eintretender Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion von etwa 30 % eintritt. Nun wird unter Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, auf Druck umgestellt, beispielsweise auf 15 at. Die Kontraktion steigt auf 50 - 56 %. Bei einem Durchsatz von 400 Ltr. Gas je kg Eisen und Stunde werden je cbm 120 - 130 g feste, flüssige und leicht

verflüssigbare Kohlenwasserstoffe erhalten. Zur Konstanthaltung der Kontraktion und damit der Höhe des Umsatzes wird die Temperatur allmählich erhöht. Die Höhe der Ausbeuten bleibt dann durch viele Monate erhalten.

3.) Als Kontakt wird ein durch thermische Zersetzung (bei Temperaturen bis etwa 300°) aus Eisennitrat hergestellter Kontakt, der mit $1/4$ % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) alkalisiert wurde, verwendet. Dieser Kontakt wird in gekörnter oder gepreßter Form oder auch auf inerten Trägern in einen geeigneten Kontaktapparat gefüllt. Dieser muss vollständige Ableitung der Reaktionswärme und Konstanthaltung der Temperatur gewährleisten. Zunächst wird mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas, beispielsweise dem Synthesegas ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) selbst, bei Atmosphärendruck und $240 - 250^{\circ}$ durch 5 - 10 Stunden vorbehandelt. Nach dieser Zeit tritt infolge von Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion der Gase von etwa 30 % ein. Nun wird, beispielsweise bei etwa gleicher Temperatur, auf 15 at Druck umgestellt und je kg im Kontakt vorhandenes Eisen etwa 400 Liter je Stunde Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 3 : 2 zur Umsetzung gebracht. Die Kontraktion steigt sofort nach der Umstellung auf etwa 55 %. Das Endgas enthält etwa 50 bis 70 % Kohlensäure, während Wasser kaum gebildet wird. Wird nun die Temperatur wöchentlich um $2 - 3^{\circ}$ gesteigert, dann kann der Umsatz während eines halben Jahres konstant gehalten werden. Es entstehen etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas. Rund 75 % hiervon sieden im Bereich von 30 bis 180° . Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigert sich während der Betriebsperiode von etwa 40 auf 70 %. Das so erhaltene Benzin stellt einen klopffesten Motortreibstoff dar.

Außer den in den Beispielen genannten Eisenkontakten können auch solche mit Zusätzen, wie z.B. Manganverbindungen, oder Verdünnungen, ^{mit Nickel} wie z.B. Kieselgur oder Silicagel, Verwendung finden.

Die Verwendung von Eisenkontakten anstelle der teuren Nickel- und Kobaltkontakte stellt an sich nur einen wirtschaftlichen Vorteil dar, ein neuer technischer Effekt wurde aber dadurch erreicht, daß es gelungen ist, durch die die vorliegende Erfindung kennzeichnenden Verfahrensmerkmale anstelle der bisher mit Eisenkontakten erreichten geringen Ausbeuten, die hinter denen der Kobaltkontakte weit zurück blieben, nunmehr ungefähr dieselben Ausbeuten, und zwar für besonders lange Betriebszeiten von mindestens einem halben Jahr zu erreichen.

Die entstehenden flüssigen Kohlenwasserstoffe zeichnen sich dadurch aus, daß etwa 80 % schon unter 200° sieden und daß sie Olefingehalte haben, von durchschnittlich 50 bis 60 %, wodurch die Klopffestigkeit des Treibstoffes, aber auch ihre sonstige chemische Weiterverarbeitung (z.B. zu Schmierölen) begünstigt wird.

Neben den leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen werden auch noch beträchtliche Mengen Gasol (bis zu 30 g je cbm) gebildet, die infolge ihres noch höheren Olefingehaltes sich ebenfalls für eine chemische Weiterverarbeitung (Polymerbenzin, Schmieröl, Alkohole usw.) eignen.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung höherer aliphatischer fester, flüssiger und leicht verflüssigbarer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen an Eisen oder Eisen-Mischkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser-

gas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über Eisen- oder Eisen-Mischkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen bzw. durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt sind.

2.)¹ Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen vorbehandelt wird, und zwar bei gewöhnlichem Druck oder aber einem anderen, der jedoch niedriger als der spätere Arbeitsdruck ist.

3.) Verfahren nach Anspruch ¹ 2.), dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

X
1. Juni 1938.

An die
Ruhronemie Akt.-Ges.,
Oberhausen - Holten.

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 56 470 IVc/12o
"Synthese höherer aliphatischer Kohlenwas-
serstoffe."

In der Anlage übersenden wir Abschrift
einer von uns am 31. Juli 1937 eingereichten Pa-
tentanmeldung mit der Bitte um Kenntnisnahme und
Prüfung, ob diese Anmeldung auch in Auslandsstaa-
ten eingereicht werden soll. Die Prioritätsfrist
läuft am 30. Juli d. J. ab. Wir bitten um baldige
Stellungnahme.

Ausführungsbeispiel 2.

Aus einer siedend heißen Lösung von Eisennitrat (mit z.B. 50 g Eisen im Liter) wird durch Einleiten eines kräftigen Ammoniakstroms das Eisen zweckmäßig unter Rühren ausgefällt. Der Eisenniederschlag wird abfiltriert und die Hauptmenge des Ammonitrats durch Waschen entfernt (die letzten Anteile entweichen von selbst beim nachfolgenden Erhitzen). Hierauf wird der gewaschene Kontakt mit 1/4 % Kaliumcarbonat (bezogen auf Eisen) imprägniert, bei 110° getrocknet, gekörnt oder gepreßt und in den Kontaktapparat gefüllt. Zunächst wird bei etwa 250° bei Atmosphärendruck mit einem Gasstrom von beispielsweise 400 Ltr. je Stunde und kg Eisen eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches (z.B. im Verhältnis 1 : 2 bis 3 : 2) vorbehandelt, bis infolge eintretender Umsetzungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff eine Kontraktion von etwa 30 % eintritt. Nun wird unter Verwendung eines Synthesegases, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, auf Druck umgestellt, beispielsweise auf 15 at. Die Kontraktion steigt auf 50 - 56 %. Bei einem Durchsatz von 400 Ltr. Gas je kg Eisen und Stunde werden je cbm 120 - 130 g feste, flüssige und leicht verflüßsiggbare Kohlenwasserstoffe erhalten. Zur Konstanthaltung der Kontraktion und damit der Höhe des Umsatzes wird die Temperatur allmählich erhöht. Die Höhe der Ausbeuten bleibt dann durch viele Monate erhalten.

X
9. November 1937.

An das
Reichspatentamt,
Cottb. Str. 97/103,
B e r l i n SW 61.

Betr.: St. 56 470 IVc/12o "Synthese höherer aliphati-
scher Kohlenwasserstoffe."

Anbei übersenden wir in zweifacher Ausfer-
tigung ein zweites Ausführungsbeispiel zu der oben
genannten Anmeldung.

Anlagen.

Es wird bescheinigt, dass eine Patentanmeldung
der Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H., Mülheim-
Ruhr, "Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe"
vom 30. Juli 1937 am
hier eingegangen und unter *0756470 II/120*
registriert worden ist.

Reichspatentamt.

Reichspatentamt
31. 7. 1937.



X
30. Juli 1937.

An
das Reichspatentamt,
Gitschinerstrasse 97/103,
B e r l i n S W 61.

Anliegend übersenden wir in doppelter
Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Synthese
höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe" mit
der Bitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu
erteilen.

Als Erfinder sind die Herren Geheimrat
Prof. Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler, beide
Mülheim-Ruhr, zu nennen.

Die Anmeldegebühr von RM 25,— wird gleich-
zeitig an die Kasse des Reichspatentamts eingezahlt.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir
uns auf anliegendem Formular unter Benutzung des
gleichfalls beiliegenden Freiumschlags zu bestätigen.

Anlagen.

30. Juli 1937.

An das
Reichspatenzamt,
Gitschinerstrasse 97/103,
B e r l i n SW 61.

Betr. Patentanmeldung "Synthese höherer aliphatischer
Kohlenwasserstoffe" vom heutigen Tage.
Nennung der Erfinder.

In der Druckschrift des auf unsere Anmel-
dung vom heutigen Tage "Synthese höherer aliphatischer
Kohlenwasserstoffe" Aktenzeichen
zu erteilenden Patentbeschlusses bitten wir als Erfinder zu
nennen:

Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer, Mühlheim-Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2, und
Dr. Helmut Pichler, Mühlheim-Ruhr, Lenkestr. 6.

Die Kosten für diesen Antrag auf Nennung
der Erfinder in Höhe von Rm 3,— werden heute dem
Reichspatentamt (Postscheckkonto Berlin Nr. 2) über-
wiesen.

Mit vorstehendem Antrag sind wir einverstanden.

Synthese höherer aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Es ist bekannt, daß man aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen von 400° und darüber sauerstoffhaltige Verbindungen wie Methanol und Synthol erzeugen kann. Bekannt sind ferner Versuche, bei welchen an Eisenkontakten, die durch Zersetzung von Eisen-nitrat 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 - 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)).

Es wurde nun gefunden, daß überraschend gute Ausbeuten während langer Betriebsperioden beim Arbeiten unter Druck auch mit Eisenkontakten erhalten werden können, wenn folgende Arbeitsbedingungen miteinander kombiniert werden: Es müssen Temperaturen unterhalb 320°, durch Fällung hergestellte Kontakte und Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische wie Wassergas oder solche, die noch mehr Kohlenoxyd enthalten, Verwendung finden.

Verwendet man beispielsweise Eisenkontakte mit einem Verhältnis von Eisen : Kupfer = 4 : 1, die durch Fällung aus Eisenchlorid, Eisennitrat oder anderen geeigneten Eisensalzlösungen hergestellt sein müssen 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 - 150 g Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas erhalten, während noch etwas kohlenoxydreichere Gasgemische, wie Gase mit 2 CO : 1 H₂ noch etwas höhere Ausbeuten erbringen. Wird jedoch das bisher als am besten angesehene Gasgemisch mit Kohlenoxyd : Wasserstoff = 1 : 2 (Mischgas) unter den beschriebenen Bedingungen verwendet, dann wurde nur eine Ausbeute von maximal 70 g festgestellt.

Die Kombination Eisenfällungskontakt, erhöhter Druck, 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. ~~an~~ 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 Kieselsäure enthalten.

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.

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 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 1 : 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 - 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 an Eisen oder Eisen-Mischkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß Wassergas oder noch kohlenoxydreichere Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische unter Drucken von 2 - 50 Atmosphären und darüber bei Temperaturen unterhalb 320° über Eisen- oder Eisen-Mischkatalysatoren geleitet werden, welche durch Fällung aus Eisensalzlösungen hergestellt sind.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt aus der Eisensalzlösung mit Natrium- oder Kaliumcarbonat gefällt wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt mit Kupfer aktiviert wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 3.), dadurch gekennzeichnet, daß der gefällte Kontakt nach Abtrennung der Flüssigkeit durch an sich bekannte Maßnahmen bis zur praktischen Alkalifreiheit gewaschen und dann mit 1/10 bis 1/2 % Kaliumcarbonat oder Natriumcarbonat (bezogen auf das Eisen) imprägniert wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 4.), dadurch gekennzeichnet, daß der Eisenkontakt vor seiner Verwendung für das vorliegende Verfahren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen bei beliebigen Drucken und Temperaturen oberhalb 200° vorbehandelt wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 5.), dadurch gekennzeichnet, daß die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum annähernd proportional der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

7.) Verfahren nach Anspruch 1.) - 6.), dadurch gekennzeichnet, daß der Arbeitsdruck auf annähernd gleicher Höhe gehalten wird wie der der Arbeitstemperatur entsprechende Wasserdampfsättigungsdruck.

Studien- und Erwerbs-
in Mülheim-Ruhr.