



AUSGEGEBEN AM
2. AUGUST 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 738091

KLASSE 120 GRUPPE 103

St 58896 IVd/120

* Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr, *
sind als Erfinder genannt worden

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

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff
enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Juli 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-
kontakte sind billig und in jeder Menge leicht
5 zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt
wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren
bisher erhebliche Nachteile auf. Sie
mußten bei verhältnismäßig hohen Tempera-
turen verwendet werden und lieferten bei
10 nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere
Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht,
die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig an-
haftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei
15 zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter
Arbeitsdrucke von Vorteil ist. Auch durch
geeignete Zusätze, z. B. von Kupfer, oder
durch vorherige Reduktion der Katalysatoren
mit Wasserstoff war man bemüht, die Wir-
20 kungsweise der Eisenkatalysatoren zu ver-
bessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so

geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb
das teure Kobalt dem Eisen immer noch vor-
gezogen wird.

Es würde nun gefunden, daß man Verfah- 35
ren zur Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasser-
stoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem
Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei er-
höhten Temperaturen, insbesondere 200° bis 300°
30 besonders wirksam und unter besonders
großer Lebensdauer der Kontakte durchfüh-
ren kann, wenn man Eisen- oder Eisenmisch-
katalysatoren verwendet, die vorher mit Koh-
lenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei 35
Drucken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmäßig
bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von
1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von
etwa 230 bis 350° vörbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser beson- 40
ders niedrigen Formierungsdrucke bei gleich-
zeitiger Anwendung von höheren Tempera-

turen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

5 Man kann annehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als Formierung bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbide entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

10 Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens, ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, daß Kohlensäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxydhydrierung Kohlensäure, welche bis zu 20% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

15 Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Synthesetemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 320 bis 350°C durch, während die beste Synthesetemperatur bei 220 bis 230°C liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen, in der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

45 Ausführungsbeispiel

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthält. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325°C während der Dauer von 24 Stunden je Kilogramm Eisen mit stündlich 400 n.l. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand er zur Kohlenoxydhydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8:1 enthält. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235°C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so daß praktisch ein voll-

kommener Kohlenoxydumsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO—H₂-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfesfestigkeit aufwies. Etwa 20 bis 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoffausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255°C 24 Stunden lang mit stündlich 41 eines CO—H₂-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthält. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mußten unmittelbar auf 260 bis 280°C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur mußte jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxydumsatzes wöchentlich um 2 bis 3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 bis 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse mußte während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28°C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zugrunde liegen (0,1 kg/qcm, 325°C, stündlich 400 l CO je Kilogramm Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden), dann konnte während der Synthese bereits bei 235°C ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte

innerhalb einer Betriebszeit von mehr als 3 Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als Formierung bezeichnete Kohlenoxydvorbehandlung des Eisenkatalysators und die Kohlenwasserstoffsynthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysatorformierung

a) Gaszusammensetzung

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern weniger gute Ergebnisse, und zwar um so schlechtere, je weniger CO und je mehr H₂ im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drucke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen (z. B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis 350° C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoffsynthese

a) Gaszusammensetzung

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5:1 bis 2,0:1 enthalten.

b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydrierung wird oberhalb des Atmosphärendruckes gearbeitet. Die

besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa 10 bis 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 300° C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druck-erhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehenden eingehend beschriebenen Formierung bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die großen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte unter vermindertem Druck und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drücken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drücken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.

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

17. September 1943

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

Betr.: St 53 896 IVd/12o.

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und wasserstoff enthaltenden Gasen unter
erhöhtem Druck."

Unter Bezug auf unser Schreiben vom 1. d. M. übersenden
wir Ihnen anliegend ein Exemplar der Druckschrift des D.R.P.
738 091.

Anlage.

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

1. September 1947

An die

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten.

Betr.: St 58 896 IVd/12o

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter
erhöhten Druck."

Auf die vorstehend bezeichnete Anmeldung ist ein Patent unter
der Nummer 738 091 erteilt worden. Die Druckschrift wurde am 2. 8
d.J. ausgegeben. Wir haben einige Druckschriften bestellt und
werden Ihnen nach Eingang 1 Exemplar für Ihre Akten übersenden.

W. Colm

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

1. September 1943

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

Betr.: D.R.P. 738 091.

Wir bitten Sie, uns 15 Exemplare der Druckschrift des
D.R.P. 738 091 gegen Berechnung zu übersenden. Das Patent wurde
uns erteilt und die Druckschrift am 2.8.d.J. ausgegeben.

H. Cohn

H. telef. Anruf von H. Hampel
ist der Brief der B. G. vom
13. 8. gegenstandslos ge-
worden, da die Parentochrist
bereits gedrückt ist.

14. 8. 43

12.00

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtcn**

R. B. Nr. 0 0534/0001

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holtcn

Fernruf
Nr. 611 51

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 332 82

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

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

Eingegangen:

14. AUG. 1943

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Tag

Pat. Abt. Ham/Kx 13.8.1943
F 33

Betrifft:

DRP 738 091 (St 58 896 IVd/12-o)

In Sachen Ihres DRP 738 091 halten wir es für zweckmäßig, wenn der Druck der Patentschrift in der gesetzlich möglichen Weise ausgesetzt wird, da es sich zur Zeit noch nicht übersehen läßt, ob man dieses Verfahren, für das bisher ein Auslandschutz nicht für erforderlich gehalten wurde, später vielleicht doch noch im Ausland zum Patent anmeldet.

Wir bitten Sie daher, die Eingabe unverzüglich an das Reichspatentamt weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage

Eingabe an RPA und Durchschrift

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Mülheim-Ruhr, den 14. August 1943

An das
Reichspatentamt

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

Eingegangen:

14. AUG 1943

Ans. Z.

Betrifft: DRP 738 091 (St 58 896 IVd/120)

Auf den Patenterteilungsbeschuß vom 15. Juni 1943.

Aufgrund von § 11, Absatz 2 der 2. Verordnung über außerordentliche Maßnahmen im Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12. Mai 1943 stellen wir hiermit den Antrag, den Druck der Patentschrift bis zum 20. Mai 1945 aussetzen zu wollen.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten**

R. B. Nr. 0/0534/0001

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

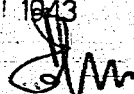
Fernruf
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 332 52

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

Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen
24. JULI 1943
A. u. Z.


Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

16.7.43

Unser Zeichen:

Pat. Abt. Su.
F 33

Tag:

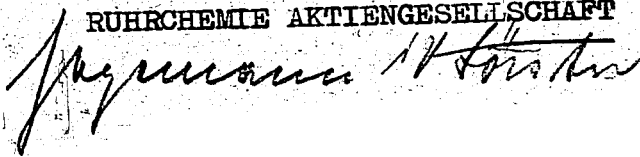
22.7.43

Betrifft:

DRP 738 091 (St 58 896 IVd) 120)

In Erledigung Ihres Schreibens vom
16. d.M. teilen wir Ihnen mit, daß wir heute
die 3. bis 5. Jahresgebühr für das obenge-
nannte Patent in Höhe von RM 110,-- einge-
zahlt haben.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



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 58 896 IVd/12o.

In der Anlage übersenden wir Fotokopie des Erteilungs-
beschlusses für das D.R.P. 738 091. Wegen Einzahlung der Ge-
bühren bitten wir, rechtzeitig das Weitere zu veranlassen.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 15. Juni 1943
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Markenzeichen: St 58 896 IVa/12 o

Geschäftsnummer P.N.: 18 075

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank Girokonto, 1/159
Postsparkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

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

in Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz Nr. 2

Ihr Zeichen: -.-

B e s c h l u ß

Auf die Anmeldung der Studien- und Verwertungs-Gesellschaft
m.b.H. in Mülheim-Ruhr

wird ein vom 7. Juli 1939 an laufendes Patent unter der
Bezeichnung: " Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen unter erhöhtem Druck "

auf Grund der ausgelegten Unterlagen erteilt.

Das Patent führt die Nummer

738091

Die Priorität der Anmeldung in

vom ~~ist in Anspruch genommen.~~

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung
abgegeben worden, daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen
und Mähren erstrecken soll.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

G. D. S.

Zuständige Dienstfache.
Grenz- u. Einf.-Verh.

mit Zahlungsbelehrung
" Vordr. Pat. 19 a
" " Pat. Verw. 52

Pat. 16 a (N) (neu)
7.1940.15000

J. J. J. J.

Lg.

Eingetragen
1943
Juni 15

Anmerkungen zum Patenterteilungsbefehl

Nach § 11 des Patentgesetzes ist für jedes Patent bei Beginn des dritten und jedes folgenden Jahres der Patentdauer eine Jahresgebühr nach dem Tarif zu entrichten.

Mit der Zustellung des anliegenden Patenterteilungsbefehles werden die Gebühren für die Jahre fällig, die vor dem Tage dieser Zustellung angefallen haben. Der Beginn der Patentdauer (Anfangstag des 1. Jahres) ist im Erteilungsbefehl angegeben. Der Patentinhaber ist hiernach in der Lage, selbst festzustellen, ob und welche Jahresgebühren fällig geworden sind.

Die weiteren Gebühren werden jedesmal am Anfangstag des betreffenden Jahres fällig. Dieser Tag ist auch in der später noch zugehenden Patenturkunde vermerkt.

Bei Zusatzpatenten fallen die Jahresgebühren fort.

Die Patentjahresgebühren sind binnen zwei Monaten nach eingetretener Fälligkeit unter Angabe der Patentnummer und der Bestimmung (Patentjahresgebühr) gebührenfrei an das Reichspatentamt, Amtskasse, zu entrichten.

Wird innerhalb der zwei Monate nicht gezahlt, so gibt das Reichspatentamt dem Patentinhaber Nachricht, daß das Patent erlischt, wenn die Gebühr nicht binnen drei Monaten nach Zustellung der Nachricht entrichtet wird.

Die Höhe der einzelnen Jahresgebühren ist aus dem nachstehenden Tarif ersichtlich:

3. Jahresgeb.	30 RM	9. Jahresgeb.	200 RM	15. Jahresgeb.	700 RM
4. "	30 "	10. "	250 "	16. "	800 "
5. "	50 "	11. "	325 "	17. "	900 "
6. "	75 "	12. "	400 "	18. "	1000 "
7. "	100 "	13. "	500 "		
8. "	150 "	14. "	600 "		

Zu Pat. 16 a (U)
8.1942.10000

Sobald

Sobald die Patentschrift gedruckt vorliegt, wird eine Urkunde über das Patent übersandt werden.

Wird die Lieferung von Patentschriften gewünscht, so empfiehlt sich sofortige Bestellung (unter Angabe der Zahl der benötigten Stücke), damit danach die Höhe der Auflage bei Erteilung des amtlichen Druckauftrages bemessen werden kann. Geht die Bestellung nicht innerhalb der nächsten zehn Tage ein, so entsteht die Gefahr, daß die gewünschte Menge nicht geliefert werden kann, weil der Vorrat nicht ausreicht.

Der Preis der einzelnen Patentschrift beträgt 0,90 RM, beim Bezuge von mindestens 20 Stück einer Nummer 0,45 RM.

Auszug aus dem Patentgesetz vom 5. Mai 1936.

§ 11 Absatz 7

Wenn der Anmelder oder Patentinhaber seine Bedürftigkeit nachweist, können ihm die Gebühren für die Bekanntmachung und für das dritte bis sechste Jahr bis zum Beginn des siebenten gestundet und, wenn das Patent innerhalb der ersten sieben Jahre erlischt, erlassen werden.

§ 14 Absatz 1

Erklärt sich der Patentsucher oder der in der Rolle (§ 24) als Patentinhaber Eingetragene dem Reichspatentamt gegenüber schriftlich bereit, jedermann die Benutzung der Erfindung gegen angemessene Vergütung zu gestatten, so ermäßigen sich die für das Patent nach Eingang der Erklärung fällig werdenden Jahresgebühren auf die Hälfte des im Tarif bestimmten Betrages. Die Wirkung der Erklärung, die für ein Hauptpatent abgegeben wird, erstreckt sich auf sämtliche Zusatzpatente. Die Erklärung ist unwiderruflich. Sie ist in die Patentrolle einzutragen und einmal im Patentblatt bekanntzumachen.

100 288 210 10. 7. 1939

DEUTSCHES REICH

Urkunde

über die Erteilung des Patents

738 001

Für die in der angefügten Patentschrift dargestellte Erfindung ist in dem gesetzlich vorgeschriebenen Verfahren

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

ein Patent erteilt worden, das in der Rolle die oben angegebene Nummer erhalten hat.

Das Patent führt die Bezeichnung

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck

und hat angefangen am 7. Juli 1939.

Reichspatentamt

Die Patentgebühr wird in jedem Jahre fällig am 7. Juli.



AUSGEBEN AM
2. AUGUST 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 738 091

KLASSE 12^o GRUPPE I 03

St 58896 IVd/12 0

Dr. Franz Fischer und Dr. Helmut Pichler in Mülheim, Ruhr,
sind als Erfinder genannt worden

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

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff-
enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck

Patentiert im Deutschen Reich vom 7. Juli 1939 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 1. Juli 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-
hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-
kontakte sind billig und in jeder Menge leicht
5 zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt
wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie
mußten bei verhältnismäßig hohen Tempera-
turen verwendet werden und lieferten bei
10 nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere
Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht,
die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig an-
haftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei
15 zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter
Arbeitsdrucke von Vorteil ist. Auch durch
geeignete Zusätze, z. B. von Kupfer, oder
durch vorherige Reduktion der Katalysatoren
mit Wasserstoff war man bemüht, die Wir-
20 kungsweise der Eisenkatalysatoren zu ver-
bessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so

geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb
das teure Kobalt dem Eisen immer noch vor-
gezogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Verfah- 25
ren zur Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasser-
stoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem
Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei er-
höhten Temperaturen, insbesondere 200 bis 30
300°, besonders wirksam und unter besonders
großer Lebensdauer der Kontakte durchfüh-
ren kann, wenn man Eisen- oder Eisenmisch-
katalysatoren verwendet, die vorher mit Koh-
lenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei 35
Drucken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmäßig
bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von
1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von
etwa 230 bis 350° vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser beson- 40
ders niedrigen Formierungsdrucke bei gleich-
zeitiger Anwendung von höheren Tempera-

turen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

5 Man kann annehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als Formierung bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbid entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflußt.

15 Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens, ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, daß Kohlensäure die erfindungsgemäße Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muß mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxydhydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Syntheseanfangstemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 320 bis 340°C durch, während die beste Syntheseanfangstemperatur bei 220 bis 230°C liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

45 Ausführungsbeispiel

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325°C während der Dauer von 24 Stunden je Kilogramm Eisen mit stündlich 400 n-l Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser Formierung fand er zur Kohlenoxydhydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8:1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235°C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so daß praktisch ein voll-

kommener Kohlenoxydumsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO—H₂-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20 bis 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₉- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluß, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoffausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255°C 24 Stunden lang mit stündlich 41 eines CO—H₂-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mußten unmittelbar auf 260 bis 280°C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur mußte jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxydumsatzes wöchentlich um 2 bis 3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 bis 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse mußte während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28°C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren 3 Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zugrunde liegen (0,1 kg/qcm, 325°C, stündlich 400 l CO je Kilogramm Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden), dann konnte während der Synthese bereits bei 235°C ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte

innerhalb einer Betriebszeit von mehr als 3 Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als Formierung bezeichnete Kohlenoxydvorbehandlung des Eisenkatalysators und die Kohlenwasserstoffsynthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysatorformierung

a) Gaszusammensetzung

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern weniger gute Ergebnisse, und zwar um so schlechtere, je weniger CO und je mehr H₂ im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drucke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen (z. B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Die besten Ergebnisse werden bei 300 bis 350° C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoffsynthese

a) Gaszusammensetzung

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 enthalten.

b) Synthesedruck

Bei der Kohlenoxydhydratierung wird oberhalb des Atmosphärendruckes gearbeitet. Die

besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa 10 bis 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 300° C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer

Bei der Kohlenwasserstoffsynthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehenden eingehend beschriebenen Formierung bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die großen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte unter vermindertem Druck und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drücken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drücken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.

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

20. Januar 1943

An die
Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten.

Betr.: St 58 896 IVa/12o.

Das Reichspatentamt teilte uns mit Schreiben vom 12.d.M.
mit, dass die vorstehende Patentanmeldung am 21. Januar 1943
im Patentblatt veröffentlicht wird.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

12.1.43

Patenziffer: St 58 896 IV a/12 o

Anmelder: _____

Eingegangen:
20. JAN. 1943
Akt.-Z.

Die vorstehende Patentanmeldung wird

am ~~1. JAN. 1943~~ **21. JAN. 1943**

im Patentblatt veröffentlicht.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

S. U.

[Handwritten signature]

Schae/ *[Handwritten mark]*

Pat. 15 a
1 041.15000

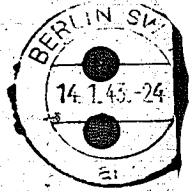
Regierungs

Postkarte

KRIEGSWHW



1942-1943



Gebührenpflichtige Dienstfache



20. JAN 1943

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

Berlin SW 61

Mülheim - Ruhr

Adresszeichen und Name sind bei allen
Eingaben und Zahlungen anzugeben.

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

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

7. Januar 1943

An das

Reichspatentamt
B e r l i n S^h 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 58 896 IVa/12o.

Wir bestätigen den Eingang der Verfügung vom 10.11.1942
und erklären uns mit der Bekanntmachung der vorliegenden An-
meldung einverstanden.

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

22. Januar 1943

An die

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten.

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/12a
Pat. Abt. Ham/Am.

Im Besitze Ihres Schreibens vom 17.12.1942 senden
wir Ihnen in der Anlage Durchschlag unseres Schreibens an
das Reichspatentamt vom 7.1.1943. Wir haben uns mit der
Bekanntmachung der Anmeldung einverstanden erklärt.

Anlage.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Verantwortlich:
Ruhrchemie Oberhausen-Holtten

Fernruf:
Nr. 611-51

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 33282

An die
Studien- und Verwertungsgesellschaft mb.H.

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

Ergegungen:

18. DEZ 1942

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen:

Tag

Betrifft:

Pat.-Abt. Ham/Am 17.12.42
Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Aus Ihrem Schreiben vom 5. Dezember d.J. und dem damit zugesandten Amtsbescheid vom 10. November 1942 ersehen wir, dass die Prüfungsstelle eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung nicht mehr zulassen will. Da die Anmeldung auch von den Wehrmachtsbehörden freigegeben worden ist, sehen wir keine Möglichkeit mehr zur weiteren Verhinderung der Bekanntmachung.

Wir bitten Sie, uns mitzuteilen, ob Sie besonders wichtige Gründe gegen ein Bekanntwerden Ihres Verfahrens geltend machen können, andernfalls sehen wir Ihrer Einverständniserklärung zur Bekanntmachung entgegen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

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

5. Dezember 1942

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/12o.

Als Anlage übersenden wir Ihnen Fotokopie eines Schreibens des Reichspatentamtes vom 10. November 1942, worin der Vorprüfer gegen eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung der vorstehenden Patentanmeldung Bedenken erhebt.

Wir bitten um Ihre Stellungnahme.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 10. November 1942
Hisdalner Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Patentzeichen: St 58 896 IVd/33

Anmelder:

Firma Studien- und Verwertungs

G.m.b.H.

in Milheim-Ruhr,

Kaiser-Wilhelm Str. Platz 1-2.

Vertretende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

Ihr Zeichen:

Auf die Eingabe vom 5. November 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren Prüfung mit
der Aufforderung mitgeteilt, binnen z w e i Monaten
sich zu äußern.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung
erscheint nur möglich, wenn die Anmelderin durch eine
Äußerung der zuständigen Wirtschaftsgruppe glaubhaft
macht, daß es sich in vorliegendem Falle um eine außer-
gewöhnlich kriegswichtige Anmeldung handelt, deren
Bekanntmachung unter allen Umständen vermieden werden
muß.

Anderenfalls müßte die Anmelderin sich mit der
Bekanntmachung einverstanden erklären. Die in der Eingabe
vom 11. Februar 1942 dargelegten Gründe können nicht für
eine Aussetzung für die gesamte Dauer des Krieges
als ausreichend angesehen werden. Es besteht zweifels-
ohne ein berechtigtes Interesse der Industrie, die
Bekanntmachungsreifen Anmeldungen auch tatsächlich ein-
zusehen zu können. Gewisse Beeinträchtigungen, z.B. hin-
sichtlich der Möglichkeit der Tätigkeit von Anmeldungen
im Ausland müssen dabei von den Anmeldern mit in Kauf
genommen werden.

Auch die Darlegung, daß eine Kenntnis des feind-
lichen Auslandes hinsichtlich der Weiterentwicklung der
Benzinsynthese vermieden werden müßte, greift nicht
durch als während der Kriegszeit bereits eine große
Anzahl von deutschen und ausländischen Patentschriften

G. D. G. über diesen Gegenstand erschien, und zwar nach dem die

Einschreiben

H3I. Pat. 45
7.1942.50000.

-/-

betreffenden Wehrmachtsbehörden ausdrücklich festgestellt hatten, das Bedenken gegen ein Bekanntwerden derartiger Gegenstände, die zum Teil auch Eisenkatalysatoren für die Benzinsynthese betreffen, nicht bestehen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

*Trgl. z. B. französische
Dokumentschrift 870679*

J. Schmidt
Dr. J. Schmidt

d.

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten**

Eingegangen:
5. 11. 1942
Akt-Z. *[Handwritten]*
Reichsbank-Giro-Konto Nr. 22 Oberhausen 1939

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Nr. 22 Oberhausen 1939

Müller ist kein Bedenken
aus dem Patentamt zu machen

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

M ü l l e r - R u h r
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihre Zeichen Ihre Nachricht vom Unser Zeichen Tag
Pat.-Abt. Ham/Am 4.11.1942
F 33

Betreff Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Mit Rücksicht auf den Kriegszustand halten wir eine Bekanntmachung der obenbezeichneten Patentanmeldung auch jetzt noch nicht für ratsam. Wir bitten Sie daher, das beiliegende Gesuch um weitere Aussetzung der Bekanntmachung an das Reichspatentamt fristgemäss weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
[Handwritten signatures]

Anlage

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

Mülheim-Ruhr, den 5. November 1942

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

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Auch heute noch bestehen die in unserem Gesuch vom
13.8.1942 geltend gemachten wichtigen Gründe für eine weitere
Aussetzung der Bekanntmachung des herrschenden Kriegszustandes
wegen in unverminderter Weise fort.

Aus diesen Gründe bitten wir, die Bekanntmachung auf
die Dauer von weiteren 3 Monaten aussetzen zu wollen.

I. H. Ehm

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nur den unrandigen Teil auszufüllen

Einlieferungsschein 486					
Gegenstand: <input checked="" type="checkbox"/> Brief <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/> Nr. 486					
Nachnahme	<input checked="" type="checkbox"/> P	<input checked="" type="checkbox"/> N	Gewicht:	kg	g
Wert oder Bet.	A.M. B.M.				
Empfänger:	Kaufmann Ernst				
Bestimmungs-ort:	Koblenz, 10. 6. 18				



Postannahme
58801/6
M

Erklärung der Abkürzungen umseitig

Beachtenswerte Regeln für Schalterbesucher

Die Post bittet,

1. für Postgeschäfte möglichst nicht die Hauptverkehrsstunden zu wählen;
2. auf alle freizumachenden Sendungen die Marken vor der Einlieferung aufzukleben; bei Briefsendungen, Postanweisungen und Zahlkarten besteht eine Verpflichtung hierzu;
3. zu Wert- und Einschreibsendungen eine Einlieferungsschein — mit Tinte — vorher auszufüllen;
4. das Geld abgezählt bereit zu halten, größere Mengen Papiergeld stets vorher zu ordnen und bei gleichzeitigem Ein- oder Auszahlen von drei und mehr Postanweisungs- und Zahlkartenbeträgen sowie bei Entnahme von drei oder mehr Sorten von Wertzeichen im Betrag von mehr als 5 RM eine aufgerechnete Zusammenstellung der zu zahlenden Beträge vorzulegen;
5. bei eigenem stärkerem Verkehr alle besondern Einrichtungen (Einlieferungsbücher, Selbstvorbereiten von Paketsendungen, Einschreibbriefen usw.) zu benutzen.

Erklärung der Abkürzungen

A = Postauftrag, E = Einschreiben, Einschreib-,
PAnw = Postanweisung, Pkt = Paket, Pgt = Postgut,
Pn = Päckchen, Wert = Wert, Zk = Zahlkarte.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank Giro-Konto Kontonummer 332/82

An die

Studien- und Verwertungsgesellschaft mb.H.

M ü l h e i m - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen:

13. AUG 1942

Akt.-Z.

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen

Tag

Pat.-Abt. Ham/Am 13.8.42

Betreff: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Mit Rücksicht auf den Kriegszustand halten wir eine Bekanntmachung der obenbezeichneten Patentanmeldung immer noch nicht für ratsam. Wir bitten Sie daher, das beiliegende Aussetzungsgesuch fristgemäss an das Reichspatentamt weiterleiten zu wollen.

~~RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT~~

Anlage:

Aussetzungsgesuch
1 Durchschrift

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

Mülheim, den 13.8.1942

An das
Reichspatentamt

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

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Auch heute noch bestehende in unserem Gesuch vom 11. Februar 1942 geltend gemachten wichtigen Gründe für eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung mit Rücksicht auf den Kriegszustand unvermindert fort.

Aus diesem Grunde wird gebeten, die Bekanntmachung auf die Dauer von weiteren drei Monaten aussetzen zu wollen.

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten**

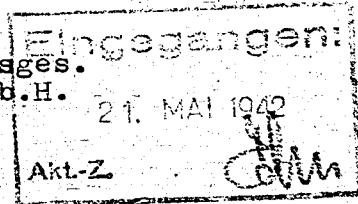
Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Kontonummer 332,82

An die
Studien- u. Verwertungsges.
m. b. H.

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



Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen:

Tag

Pat.-Abt. Ham/Am 20.5.42

Betreff: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Mit Rücksicht auf den Kriegszustand halten wir eine Bekanntmachung der oben bezeichneten Anmeldung nicht für ratsam. Wir bitten Sie daher, das beiliegende Aussetzungsgesuch an das Reichspatentamt weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage:

— Aussetzungsgesuch i. D.

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

Mülheim-Ruhr, d. 21.5.1942

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o

Die in unserem Gesuch vom 11. Februar 1942 geltend gemachten Gründe für eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung bestehen infolge des Kriegesustandes unvermindert fort. Aus diesem Grunde wird gebeten, die Bekanntmachung auf die Dauer von weiteren drei Monaten aussetzen zu wollen.

27. Februar 1942

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/12c.

"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

In der Anlage übersenden wir Ihnen Fotokopie eines Schreibens des Reichspatentamtes vom 18. Februar d. Js., aus der die Aussetzung der Bekanntmachung bis zum 22. Mai 1942 ersichtlich ist. Wir bitten um rechtzeitige Erneuerung des Antrages, wenn eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung möglich und erwünscht ist.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin **SB 61**, den 18. Februar 1942
Görlitzer Straße 97-109
Sprechstunde: 17 48 21

Patenzzeichen: St 58 896 IVd/12 o

Anmelder: Adr.

An

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

Mülheim-Ruhr

Bestehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto 1/159,
Postbankkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 2073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Ihr Zeichen:

Die Bekanntmachung der Anmeldung ist bis zum 22. Mai 1942
ausgesetzt worden.

Prüfungsstelle für Klasse 12. o
J. U.

G. D. G.

Pat. 14 a
10.1941.10000

Regierungsinspektor

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.

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

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Äbt. Ham/Am

den
10. Februar 1942

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Anmeldung St 58-896 IVa/12 o

In der Anlage überreichen wir Ihnen ein Gesuch zur weiteren Aussetzung der Bekanntmachung und wir bitten Sie, dasselbe fristgemäss nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Eingabe an das R.P.A.
Durchschrift

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 58 396 IVd/12 o - F 33

Auf den Bescheid vom 15. Januar 1942:

Bei der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um eine Weiterbildung der von uns entwickelten Benzinsynthese. Diese Arbeitsweise wurde vor dem Kriege auch einigen Firmen lizenziert, die jetzt im feindlichen Ausland liegen. Unter diesen Umständen muss es unbedingt vermieden werden, dass unsere diesbezüglichen Vertragspartner von der geringfügigsten Weiterentwicklung unserer Verfahren Kenntnis erhalten.

Aus diesem Grunde wurde am 20. Dezember 1941 der Antrag gestellt, die Bekanntmachung der obenbezeichneten Anmeldung auf weitere 3 Monate aussetzen zu wollen, da nur auf diese Weise das Bekanntwerden unserer Forschungsergebnisse verhindert werden kann.

Die Ablehnung des Fristgesuches erscheint uns nicht ausreichend begründet, da die Wehrmachtsbehörden seit einiger Zeit die Geheimhaltung fast aller Patentanmeldungen verfügen, die das Gebiet der Kohlenoxydhydrierung berühren, oft auch in solchen Fällen, wo unsererseits Bedenken gegen eine Bekanntmachung nicht bestehen. Um so mehr erscheint uns im vorliegenden Fall eine weitere Aussetzung der Bekanntmachung geboten, da unseres Erachtens die in der vorliegenden Patentanmeldung beanspruchten Massnahmen für die Weiterentwicklung der durch Kriegsverhältnisse besonders wichtigen Eisenkontakte von grosser Bedeutung sein kann.

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Ausführungen wird nochmals gebeten, die beantragte weitere Aussetzung der Bekanntmachung verfügen zu wollen.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

26. Januar 1942

L/Kz.-Stud.

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/120.
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen."

In der Anlage übersenden wir Fotokopie eines Bescheides des Reichspatentamtes vom 15. Januar d. Js. mit der Bitte um umgehende Stellungnahme. Wie Sie aus der Anlage ersehen, ist die Verfügung innerhalb eines Monats zu beantworten.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 15. Januar 1942
Görlitzer Straße 9-103
Telefon: 17 43 21

Altzeichen: St. 58 896-IVd/12 o

Anmelder: _____

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

Ihr Zeichen: _____

An die

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

Mülheim-Ruhr

in


Kaiser Wilhelm Platz 2

Auf die Eingabe vom 20. Dezember 1941.

Das Fristgesuch wird abgelehnt. Bekanntlich werden
auch während des Krieges zahlreiche Anmeldungen bekannt-
gemacht. Von Amts wegen ist auch nicht zu ersehen, wes-
halb die Bekanntmachung vorliegender Anmeldung ausgesetzt
werden soll.

Sollte die Anmelderin jedoch besonders wichtige Grün-
de haben, die eine vorläufige Gemeinhaltung der Anmeldung
erforderlich erscheinen lassen, so sind diese innerhalb
eines Monats mitzuteilen, andernfalls wird nach dieser Frist
die Anmeldung bekanntgemacht.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o


J. Schmidt

G. D. S.

Einschreiben

KzI. Pat. 45
10.1941.50000

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

Einlieferungsschein

Gegenstand:

*) Brief

*) *Ne 152*

S nahme:	RM	Spf	Ge- wicht:	kg	g
Wert oder Betrag:					
Emp- fänger:	<i>Kundenprotokoll Bau</i>				
Bestim- mungs- ort:	<i>Biberach a. N.</i>				

Postannahme

Gegens
tampel



*) Erklärung der Ablesungen uneigentlich.

Ⓢ (8.41)

C 62 Dia A 70

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

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

Banken:
Reichsbank-Giro-Konto Oberh.-Starkrade



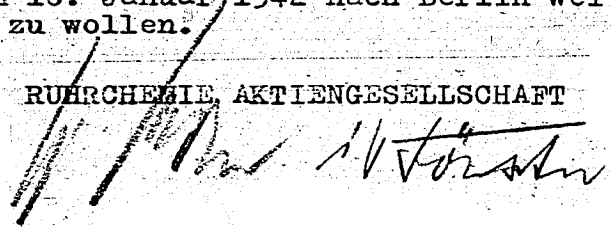
An die
Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.
M ü l h e i m - R ü h r
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihr Zeichen Ihr Schreiben vom Unser Zeichen Tag
Betreff Deutsche Anmeldung Pat.-Abt. Ham/Am 19.12.41
St 58 896 IVa/12 o

Wir möchten auch weiterhin ein vorzeitiges Bekanntwerden der auf dem Gebiete der Eisenkatalysatoren erreichten Ergebnisse verhindern, um gegebenenfalls noch die Möglichkeit für spätere Auslandsanmeldungen offen zu halten.

In der Anlage überreichen wir Ihnen ein Gesuch um weitere Aussetzung der Bekanntmachung und wir bitten Sie, dasselbe vor dem 16. Januar 1942 nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



Anlage: Eingabe an das R.P.A.

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

Abschrift

20. Dezember 1941

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

Betr.: St 58 896 IVa/120

Mit Rücksicht auf den Kriegszustand wird ge-
beten, die Bekanntmachung der obenbezeichneten An-
meldung auf weitere drei Monate aussetzen zu wollen.

Studien- und Verwertungs-GmbH.
gez. Lindemann

27. November 1941

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/120.

Anliegend übersenden wir Ihnen Fotokopie eines
Beschlusses des Reichspatentamtes vom 17. November d. Js.
nach welchem die Bekanntmachung der oben genannten
Anmeldung bis zum 16. Januar 1942 ausgesetzt worden ist.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin SW61, den 17. November 1941

Gipsblase Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Patenzzeichen: St 58 896-IVa/12 o

Edm

Anmelder: A.G.

In Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

in Mülheim-Ruhr

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben und Zahlungen erforderlich.

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

Ihr Zeichen: . . .

Die Befanntmachung der Anmeldung ist bis zum 16. Januar 1942

ausgesetzt worden.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o
3. II.

Berrensich
Regierungs-oberinspektor

G. D. G.

pat. 14 a
3.1939.10000

Reichspatentamt

Eingegangen:

21. NOV 1941

Berlin 62061, den
Mittlere Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

17. ... 1941

Markenzeichen:

ArL-Zo

Edm

An

Anmelder:

Die folgenden Angaben sind bei allen Eingaben
und Zeichnungen erforderlich.

Druckhand-Gezeichnete

Druckhand-Gezeichnete

Gezeichnete: 1071 bei der Brandenburgischen Druck- und
Verlagsanstalt, Berlin.

Ihr Zeichen:

Die Bekanntmachung der Anmeldung ist bis zum

ausgesetzt worden.

Prüfungsstelle für Klasse 1-
3.2.

Ö. D. G.

Pat. 14 a
3.1939-10000

Regierungs-

P. ...

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

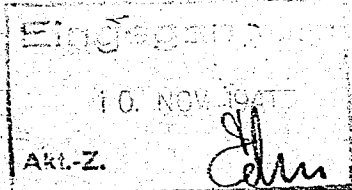
Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbankgirokonto Ober-Sterkrade
Kontonummer 332/82

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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 Nr. 2

brsen III Kommission zur Verteilung

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Ham/Am

den
10. November 1941

Zeichen und Betrag
bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVa/12 o

Wir halten eine möglichst langzeitige Verzögerung
der Bekanntmachung des Kriegszustandes wegen für zweckmässig
und bitten Sie, das beiliegende Aussetzungsgesuch an das
Reichspatentamt weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signature]

Anlage

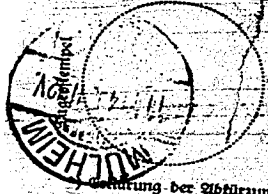
Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nur den unumrandeten Teil anzufüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand:	*) Brief <i>266</i>				
Nachnahme:	<i>RM</i>	<i>RM</i>	Gewicht:	kg	g
Wert oder Betrag:			<i>RM</i>	<i>RM</i>	
Empfänger:	<i>Ringelsteinhaus</i>				
Bestimmungs-ort:	<i>Belm 1 No 61</i>				

Postannahme



Vermeidung der Abkürzungen umseitig.

(6. 41)

C 62 Dia A 7

Milheim-Ruhr, den 10.11.1941

Abschrift

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/120.

Auf den Bekanntmachungsbeschluss vom 1. Oktober 1941:

Mit Rücksicht auf den herrschenden Kriegszustand bitten wir, die Bekanntmachung der obenbezeichneten Patentanmeldung auf die Dauer von zunächst 3 Monaten aussetzen zu wollen, damit der Erfindungsgegenstand nicht vorzeitig im Ausland bekannt wird.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

25. Oktober 1941

L/Kz.-Stud.

An die
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/12o.

In der Anlage übersenden wir Fotokopie des Bekannt-
machungsbeschlusses vom 1.10.1941 für Ihre Akten.

Wegen der Einzahlung der Bekanntmachungsgebühr bit-
ten wir das Weitere zu veranlassen.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

1. September 1941

Patenzzeichen: St. 58.896 IV d/12 o

Anmelder: _____

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

Verstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

Mülheim - Ruhr
in _____

Jhm

Ihr Zeichen: _____

B e s c h l u ß

F

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

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck".

Anmeldetag ist der 6. Juli 1939.

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

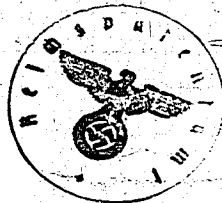
Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung:

Erfindernennung, eingegangen am 6. Juli 1939,

Schutzerstreckungserklärung, Böhmen und Mähren, eingegangen am 25. Januar 1941,

Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 10. Mai 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o



guy
Beiersdorf

Ausgefertigt:

Saffner
Kanzleiangestellte

Schae *1/100*

G. D. G.

Einschreiben

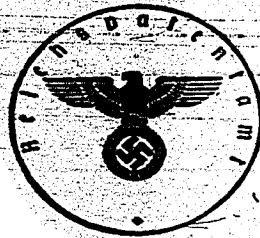
K31. Pat. 45
10.1941.50000

Reichspatentamt

Zu (Akt.-Z.) St. 58 896 IV d/12 o.

Binnen 2 Monaten seit Zustellung dieses Beschlusses ist — ohne Rücksicht auf eine etwa beantragte Aussetzung der Bekanntmachung — die Gebühr für die Bekanntmachung in Höhe von 30 RM zu zahlen (§ 31 Pat.-Ges.).

Die Gebühr ist unter Angabe des Aktenzeichens und der Bezeichnung »Bekanntmachungsgebühr« an das Reichspatentamt, Amtskasse, möglichst bargeldlos zu entrichten.



Warnung!

Die amtliche Veröffentlichung einer Patent- oder einer Gebrauchsmusteranmeldung hat regelmäßig zur Folge, daß betriebsame Personen oder Firmen unaufgefordert dem Anmelder ihre Dienste zur Verwertung der Erfindung oder zum Erwerb ausländischer Patente anbieten.

Wer ohne sorgfältige Prüfung der Person und der Sache auf ein derartiges Angebot eingeht, setzt sich der Gefahr aus, in unübersehbare Verbindlichkeiten verstrickt zu werden, und sieht in den seltensten Fällen seine Hoffnung auf Gewinn in Erfüllung gehen. Viele Erfinder sind durch schwindelhafte Vorspiegelungen zu Schaden gekommen und haben hinterher die Urheber ihrer Enttäuschung nicht zur Rechenschaft ziehen können, weil diese es verstanden hatten, ihre Unerfahrenheit oder Leichtgläubigkeit bei dem Geschäftsabschluß geschickt auszunutzen.

Dem Anmelder wird deshalb dringend die Beobachtung der allergrößten Vorsicht empfohlen, wenn ihm nach der Veröffentlichung seiner Anmeldung Angebote der bezeichneten Art zugehen. Das gleiche gilt gegenüber Zeitungsanzeigen, in denen Erfinder und Schutzrechtsinhaber veranlaßt werden, ihre Erfindungen oder Schutzrechte zur Verwertung, besonders im Ausland, anzubieten.

Die Wiedergabe oder Erwähnung dieser meiner Warnung in Angeboten der oben bezeichneten Art oder in Werbeschriften u. dgl. bietet keine Gewähr dafür, daß die ihre Dienste anbietende Person oder Firma nicht selbst zu denjenigen gehört, vor denen gewarnt wird.

Zur Auskunft über Zuverlässigkeit und Vertrauenswürdigkeit der sich anbietenden Personen oder Firmen ist bei Voreinsendung des Rückportobetrags die

»Zentralstelle zur Bekämpfung der Schwindelfirmen« in Hamburg, Srostbrücke 4, bzw. in Berlin N 67, Sindower Str. 6, bereit.

Der Präsident des Reichspatentamts

Fristgesuche während des Krieges

Bis auf weiteres gelten Fristgesuche und Fristverlängerungsgesuche als bewilligt, sofern nicht eine ausdrückliche Ablehnung des Gesuches erfolgt. Wünscht der Antragsteller trotzdem eine besondere Nachricht von der Fristbewilligung, so hat er dem Fristgesuch eine vorbereitete Antwort des Reichspatentamts beizufügen.

Eine etwaige Ablehnung des Fristgesuches wird dem Antragsteller bis auf weiteres noch vor Erlass einer Entscheidung in der Sache selbst mitgeteilt werden.

Gesetzliche Fristen erfahren unter keinen Umständen eine Verlängerung.

Reichspatentamt

Berlin **SB 61**, den
Königsplatz 47-100
Telefon: 47 00 21

1. Oktober 1941

Offenlegung: St. 58 896 IV d/12 o

an die
Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,

Einmelder:
Deutsche Gaswerke AG bei deren Eingetragenen
und Patentsachen eingetragen.
Reichspatentamt, Berlin
Telefon: 200 71 bei der Frankfurter Allee 100
und Hauptstadt, Berlin.

Eingegangen:
17. Okt. 1941
AR-Z
H. Müller

in Wilhelm - Ruhr

Der Zeichen:

B e s c h l u ß

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

„Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und wasserstoffhaltenden Gasen unter erhöhtem Druck“.

Anmeldetag ist der 6. Juli 1939.

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

Zur Auslegung sind bestimmt unter Genehmigung der beantragten Änderung der Beschreibung:

Erfindernennung, eingegangen am 6. Juli 1939,
Schutzstreckungserklärung, Bodenmann und Herren, eingegangen am 25. Januar 1941,
Beschreibung und 1 Patentanspruch, zuletzt eingegangen am 10. Mai 1941.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o



Beiersdorf

ausgefertigt:
Kanzleramt

Schae/

G. D. G.

Einschreiben

K31. Pat. 45
10. 1941. 50000

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nur den umrandeten Teil auszufüllen

Einkaufsschein

Gegenstand: 1) Brief Nr. 40/1

Nach: r	RM	RM	Gewicht:	kg	R
Wert: r				RM	RM
Empfänger:	<u>Reichspostamt</u>				
Bestimmungs-ort:	<u>Berlin 1.11.61</u>				

Postannahme



*) Gebrauch der Abkürzungen uneingeschränkt

© (6.11)

C 62. Din. A 7

26. August 1941

L/Kz.-Stud.

E i n s c h r e i b e n !

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

Betr.: Deutsche Anmeldung St 58 896 IVd/120.

Auf das Schreiben vom 21. Juli d. Js., zu dessen Beantwortung uns eine Frist bis zum 31. d. Mts. gewährt worden ist, teilen wir folgendes mit:

Wir haben bereits in unserer Erfindernennung vom 5. Juli d. Js. mitgeteilt, dass die angemeldete Erfindung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden ist, und dass alle in diesem Institut gemachten Erfindungen nach der Satzung unserer Gesellschaft uns rechtlich und wirtschaftlich zustehen. Der § 2 dieser Satzung, die notariell unter Rep. Nr. 690, Jahr 1925 im Register des Notars Friedrich Schonlau in Mülheim-Ruhr, eingetragen ist, lautet:

"Zweck der Gesellschaft ist die Förderung und Unterstützung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr, die Sicherung der dort ausgearbeiteten neuen Verfahren durch Erwerbung von Schutzrechten und die Verwertung der Schutzrechte im In- und Auslande."

Wir hoffen, dass diese Angaben genügen, sollte es nicht der Fall sein, so bitten wir um Mitteilung. Wir werden dann noch ausführlichere Angaben machen.

Heil Hitler!

H. Sch

1. August 1941.

An das
Reichspatentamt
B e r l i n SW 61.

Betrifft Aktenzeichen: St 58 896 IVa/12 c.

Wir gelangten erst heute in den Besitz Ihres Schreibens vom 21. Juli betr. Erfinderbenennung in Sachen obiger Patentanmeldung.

Da der Sachbearbeiter zur Zeit in Urlaub weilt, bitten wir zur Beantwortung Ihrer Anfrage um Frist bis zum 31. August ds. Js. Falls wir nichts Gegenteiliges hören, betrachten wir unser Fristgesuch als von Ihnen genehmigt.

Heil Hitler!

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 21 Juli 1941
Görschner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Mitteilungszeichen: St 58 896 Iva/12 o

Anmelder: Adr.

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

in Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichsbank-Girokonto, 1/159
Post Girokonto: Str. 2 Berlin
Kontokonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Ihr Zeichen: L/Kz.-Stud.

In der eingereichten Erfinderbenennung gemäß § 26 Abs. 6 des
Patentgesetzes hat die Anmelderin erklärt, daß die Erfindung durch
Anstellungsvertrag an den - sie - gelangt sei.
Da nach dem Sinn der gesetzlichen Bestimmung diese Angabe dazu dienen
soll, eine etwa später notwendig werdende Nachprüfung dieser Frage
außerhalb des Patenterteilungsverfahrens zu erleichtern, genügt die
bisher gemachte Angabe nicht, vielmehr ist ~~das Datum~~
das Datum noch anzugeben.

Die Anmelderin wird hierdurch aufgefordert, die verlangte Ergän-
zung binnen zwei Wochen vorzunehmen. Geschieht das nicht, so kann die
Anmeldung zurückgewiesen werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12. o

z. A.

Bennert
Regierungsinspektor

G. D. G.

Einschreiben

Pat. 1 e
6.1939.5000

Lg.

10. Juli 1941

An das
Reichspatentamt

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

Betr.: St 58 896 IV d / 12 o.

Auf den Bescheid vom 13. Mai 1941.

Die Seite 2, Absatz 4 genannte Formierungstemperatur von 320 - 340° bezieht sich auf "beispielsweise" angeführte optimale Bedingungen, während der Anspruch die Temperaturgrenzen der Formierung mit 230 - 350° (nicht 320 - 350°) festlegt. Mit Rücksicht darauf wird gebeten, von einer Änderung der Temperaturangaben abzusehen.

Die Seite 5, Absatz 3 angegebene obere Temperaturgrenze der Synthese von 320° soll dem Anspruch entsprechend 300° sein.

Mit einer Abänderung der Bezeichnung CO / H - Gemisch in CO / H₂ - Gemisch sind wir einverstanden.

Es wird gebeten, die beiden letztgenannten Änderungen amtsseitig in die überreichten Beschreibungsstücke einzutragen.

Anlagen

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 13. Mai 1941
Blücher Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Patenzzeichen: St 58 896 IV d/12 o

Anmelder:

Un

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

in M ü h l h e i m / Ruhr

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichspatent-Büro, Postfach Nr. 2 Berlin,
Telefon: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Zentralbank, Berlin.

16 JUNI 1941

Ihr Zeichen:

Auf die Eingabe vom 7. Mai 1941.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen zwei Monaten sich zu äußern.

Bei der Nachprüfung der Temperaturangaben in den neuen Unterlagen fällt auf, daß auf Seite 2 Abs. 4 als Formierungstemperaturen 320 - 340° genannt sind. Dieses Temperaturintervall mußte im Einklang mit dem Anspruch durch 320 - 350° ersetzt werden.

Auch der auf Seite 5 unter e) genannten Synthesetemperaturen stehen nicht im Einklang mit den im Anspruch genannten (200-300°). Entweder mußte die Temperaturangabe im Anspruch oder die in der Beschreibung geändert werden.

Ferner wäre anstelle von CO/H - Gemisch besser CO-H₂- Gemisch zu setzen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

Beiersdorf

S. D. S.

Einschreiben

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 Bescheide 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-, Muster- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).~~

Kgl. Pat. 45 m. Sr. = Zuf.
6.1939.50000

Friftgesuche während des Krieges

Bis auf weiteres gelten Friftgesuche und Friftverlängerungsgesuche als bewilligt, sofern nicht eine ausdrückliche Ablehnung des Gesuches erfolgt. Wünscht der Antragsteller trotzdem eine besondere Nachricht von der Friftbewilligung, so hat er dem Friftgesuch eine vorbereitete Antwort des Reichspatentamts beizufügen.

Eine etwaige Ablehnung des Friftgesuches wird dem Antragsteller bis auf weiteres noch vor Erlass einer Entscheidung in der Sache selbst mitgeteilt werden.

Gesetzliche Fristen erfahren unter keinen Umständen eine Verlängerung.

**Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf**



Mitglied des NSRB

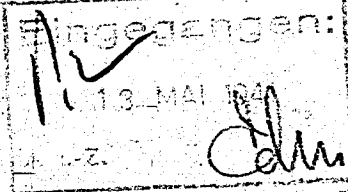
Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Fernruf:
238 62

W

F
Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,
M ü l h e i m a.d.Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Düsseldorf, 12. Mai 1941



Ihr Zeichen

I/He

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

6006

Mein Schreiben vom

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St. 58 896 IVd/12 o
"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter
erhöhtem Druck"

Ich bestätige den Erhalt Ihres Schreibens vom 9. Mai
nebst der beigefügten Durchschrift Ihrer Eingabe und des neuen
Patentanspruchs zur Erledigung des Amtsbescheides vom 1. Oktober
1940 in obiger Sache.-

Heil Hitler!

Dr. Frank
Patentanwalt.

9. 5. 1941

L./He.

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

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

Wir bestätigen den Eingang Ihres Schreibens vom 5. Mai
nebst Anlage und übersenden Ihnen beifolgend eine Abschrift
der von uns gemachten Angaben an das Reichspatentamt.

Heil Hitler!

Anlage

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 58 896 IVd/12 o

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden
Gasen unter erhöhtem Druck".

7. Mai 1941

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: St 58 896 IVa/12o. (Eisen III).

Anbei übersenden wir Ihnen die auf Grund des Bescheides vom 1. Oktober 1940 angefertigten neuen Unterlagen der obigen Anmeldung. Wir haben uns mit dem vom Vorprüfer vorgeschlagenen Anspruch einverstanden erklärt, da^{er} nach unserer Meinung die vorliegende Erfindung voll schützt.

Da der Termin schon drängt, werden wir Sie morgen telefonisch um Ihr Einverständnis zur Absendung des Schriftsatzes an das Patentamt bitten.

Anlagen

7. Mai 1941

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

Betr.: St 58 896 IVa/12o.

Mit der vom Reichspatentamt am 1. Oktober 1940 vorge-
schlagenen Fassung des Patentanspruchs I erklären wir uns
unter Streichung der Ansprüche II und III einverstanden. Die
Beschreibung wurde neuangefertigt.

Beilage:
Beschreibung und Ansprüche
in doppelter Ausfertigung.

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck."

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-kontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt wiesen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren bisher erhebliche Nachteile auf. Sie mussten bei verhältnismässigen hohen Temperaturen verwendet werden und lieferten bei nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoffausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmässig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei zeigte sich, dass die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke von Vorteil ist. Auch durch geeignete Zusätze, z.B. von Kupfer, oder durch vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu verbessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so geringe Erfolge, dass im technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde nun gefunden, dass man Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10-30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 200-300°, besonders wirksam und unter besonders grosser Lebensdauer der Kontakte durchführen kann, wenn man Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren verwendet, die vorher mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Drucken von unterhalb 1 kg/qcm, zweckmässig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von etwa 230 - 350° vorbehandelt (formiert).

Durch die Anwendung gerade dieser besonders niedrigen Formierungsdrucke bei gleichzeitiger Anwendung von höheren Temperaturen gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

Man kann annehmen, dass bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als "Formierung" bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbide entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, dass Kohlensäure die erfindungsgemässe Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muss mit Hilfe der über den Katalysator strömenden Kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxyd-Hydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Synthese-Anfangstemperatur. Man führt die Formierung beispielsweise am besten bei 320 - 340° C durch, während die beste Synthese-Anfangstemperatur bei 220 - 230° liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmässigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

Ausführungsbeispiel.

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325° C während der Dauer von 24 Stunden pro kg Eisen mit stünd-

lich 400 n-Ltr. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser "Formierung" fand er zur Kohlenoxyd-Hydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8 : 1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235° C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, so dass praktisch ein vollkommener Kohlenoxyd-Umsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO/H-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20 - 30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄- Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hochklopfestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluss, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoff-Ausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255°C 24 Stunden lang mit stündlich 4 Ltr. eines CO/H-Gemisches (je 10 g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230°C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mussten unmittelbar auf 260 - 280°C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250°C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur musste jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxyd-Umsatzes wöchentlich um 2-3°C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 - 235°C eine praktisch vollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse musste während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28°C erhöht

werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren drei Monate war eine Temperaturerhöhung von 7°C nötig, so daß während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35°C zu steigern war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zu Grunde liegen, ($0,1\text{kg}/\text{qcm}$, 325°C , stündlich 400 Ltr. CO pro kg Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden) dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte innerhalb einer Betriebszeit von mehr als drei Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als "Formierung" bezeichnete Kohlenoxyd-Vorbehandlung des Eisen-Katalysators und die Kohlenwasserstoff-Synthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysator-Formierung

a) Gaszusammensetzung:

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische lieferten weniger gute Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger CO und je mehr H im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck:

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von $1\text{ kg}/\text{qcm}$ liegen. Am besten werden CO-Drucke verwendet, die nur einen Bruchteil von $1\text{ kg}/\text{qcm}$ betragen (z.B. $0,1\text{ kg}/\text{qcm}$).

c) Formierungstemperatur

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230°C . Die besten Ergebnisse werden bei $300 - 350^{\circ}\text{C}$ erzielt.

d) Gasverweilzeit:

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoff-Synthese.

a) Gaszusammensetzung:

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5 : 1 bis 2,0 : 1 enthalten.

b) Synthesedruck:

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung wird oberhalb des Atmosphärendrucks gearbeitet. Die besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrucken von etwa 10 - 30 kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur:

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 320°C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, daß sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer:

Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben, als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gasaufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischungen mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Voranschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehend eingehend beschriebenen "Formierung" bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher niemals auf die großen Vorteile hingewiesen worden, die sich in ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte unter vermindertem Druck und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter

erhöhtem Druck, insbesondere von 10 bis 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisennischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 250 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.

Dr. Adolf Frank Patentanwalt

Düsseldorf Bismarckstraße 6
Kaiser-Wilhelm-Str. 88



Mitglied des RSRB

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6
Kaiser-Wilhelm-Str. 88

Fernruf: ju
23862

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

M ü l h e i m - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Düsseldorf, 5. Mai 1941

Eingegangen:

- 6. MAI 1941

Akt-Z.

Mein Zeichen

Mein Schreib

6006

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

zu dem

Betritt: Deutsche Patentanmeldung St 58-896 IVd/12 o
"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter
erhöhtem Druck"

Hiermit überreiche ich Ihnen als gutachtliche Äußerung
einen Vorschlag zur Erledigung des Amtsbescheides vom 1. Okt. 40
in Gestalt einer neuen Beschreibungseinleitung, die dem beige-
fügten Anspruchsvorschlag des Amtsbescheides vom 1. Oktober 1940
entspricht.

Es erschien mir nicht erforderlich, in der neuen Be-
schreibungseinleitung etwa die im Prüfungsverfahren angezogenen
Schrifttumsstellen besonders zu berücksichtigen und Ihnen gegen-
über die Patentfähigkeit des angemeldeten Verfahrens ausführ-
lich nachzuweisen, weil die allgemeinen Hinweise auf den Stand
der Technik bereits genügen dürften, die in der ursprünglichen
Beschreibung enthalten waren.-

Heil Hitler !

Patentanwalt

Anlage:

Neue Beschreibungseinleitung (Entwurf),
neuer Patentanspruch (Amtsvorschlag).

Neue BeschreibungseinleitungSt 58 896 IVd/12 oStudien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,
M ü l h e i m - Ruhr

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck".

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungskontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt weisen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren erhebliche Nachteile auf. Sie müssen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen verwendet werden und liefern bei nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoff-Ausbeuten.

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmäßig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei zeigte sich, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke von Vorteil ist. Auch durch geeignete Zusätze, z.B. von Kupfer, oder durch vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu verbessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so geringe Erfolge, daß im technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde nun gefunden, daß man Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 - 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere 200 bis 300°, besonders wirksam und unter besonders großer Lebensdauer der Kontakte durchführen kann, wenn man Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren verwendet, die vorher mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil ^{von} 1 kg/qcm betragen, bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt.

(Anmerk.)

Ferrioxyselenide

Durch die Anwendung gerade dieser besonders niedrigen Drucke bei gleichzeitiger Anwendung von höheren Temperaturen - vorzugsweise in einem um 240° liegenden Temperaturbereich - gelingt es überraschenderweise, Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren sogar die Wirksamkeit und die Lebensdauer der wesentlich teureren Kobaltkontakte zu erteilen.

Man kann annehmen,

(Fortsetzung Seite 2, Abs. 2.).

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m.b.H.,
M ü l h e i m - Ruhr

Neuer Patentanspruch

(Amtsvorschlag)

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10 - 30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet, der bei Drücken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drücken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde.-

6. März 1941

L/Kz.-Stud.

Herrn
Patentanwalt Dr. A. Frank

D ü s s e l d e r f
Kaiser-Wilhelm-Str. 36

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 895 IVd/12o. (Eisen III)
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen."
Ihr Aktenzeichen 6006.

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

Seit Oktober vorigen Jahres sind Sie im Besitz des letzten
patentamtlichen Bescheides vom 1. Oktober 1940 und der übrigen
Unterlagen dieser Anmeldung zur Vorbereitung einer Entgegnung.
Auf Ihren Wunsch haben wir bereits zweimal Fristverlängerung be-
antragt. Zur Zeit ist uns eine Frist bis zum 9. Mai d. Js. bewil-
ligt worden. Da wir ein grosses Interesse daran haben, die Angeleg-
genheit so schnell wie möglich klar zu stellen, bitten wir um
Ihre umgehende Stellungnahme. Herr Dr. Fichler steht Ihnen, falls
Sie es wünschen, zu einer weiteren Aussprache gern zur Verfügung.

Heil Hitler!

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

An die

F
Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft mbH.

Mülheim - Ruhr

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

Betr.: Akt.Z. St 58 896 IVd/12o.

Entsprechend Ihrem Antrag vom 4.2.d.Js. erklärt sich das Reichspatentamt mit der beantragten Fristverlängerung zur Beantwortung des Bescheides vom 1. Oktober 1940 einverstanden.

Eröffn 9. 5. 1941.

Erste-Präsident
Prüfungsausschuss für Klasse *12a*
J. G.

B. Lorenz
Regierungsinspektor

5.5.41

L/Kz.- Stud.

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Anmeldungen St 56 470 IVa/120
St 56 856 IVa/120
St 58896 IVa/120.

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.

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nur den unmarkierten Teil auszufüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand:

*) Brief

*) Nr. 210

Nahme:	SE	SE	Gewicht:	Kg	g
Wert oder Betrag:	SE SE				
Empfänger:	<i>Postfach 1000</i>				
Bestimmungs-ort:	<i>Postfach 1000</i>				

Tageltemper

*) Erklärung der Abkürzungen umseitig.

⊗ (7. 40)

C 62 Din A 7

4. Februar 1941

Einschreiben

L/Kz.- Stud.

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVa/L2o.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

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 1. Oktober 1940 bis zum 9. Februar 1941 zu beantworten. Wir bitten daher in Anschluss an unser Schreiben vom 12.12.v.Js. die Frist zur Beantwortung des genannten Bescheides um drei Monate, nämlich bis zum 9. Mai 41, zu verlängern. Ihr Einverständnis bitten wir uns auf beigefügtem Formular zu bestätigen. Freiumschlag liegt bei.

Anlage

22. Januar 1941

L/Kz.-Stud.

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

Betr.: Schutzrechterstreckung auf das Protektorat
Böhmen und Mähren,
Ihr Zeichen 6004, 6005, 6006.

Wir danken Ihnen bestens für die Ausführungen Ihres
Schreibens vom 17. d. Mts. Wir haben nunmehr auch einen Antrag
für die Anmeldung St 58 896 IVd/12o bezgl. Erstreckung des
Schutzbereiches auf das Protektorat Böhmen und Mähren gestellt.

Heil Hitler!

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nach dem Zusammenbau Teil auszufüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand:

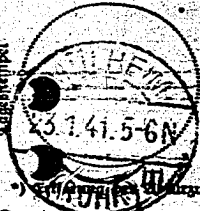
*) Brief

*) Nr.

Stamm- nahme:	RM	SM	Ge- wicht	kg	g
Wert oder Betrag:					
Emp- fänger:	<i>Handwritten recipient name</i>				
Bestim- mungs- ort:	<i>Handwritten address</i>				

Postannahme

Tagesschein



Handwritten signature

*) Einlieferungsbefreiungen unzulässig.

22. Januar 1941

L/Kz.-Stud.

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/120.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

Erklärung zur Schutzerstreckung auf das Protektorat
Böhmen und Mähren gemäss § 2 der Verordnung v.20.7.40.

Es wird hiernit erklärt, dass sich das mit obiger Anmeldung nach-
gesuchte Schutzrecht auch auf das Protektorat Böhmen und Mähren
erstrecken soll.

Dr. Adolf Frank Patentanwalt

Düsseldorf Bismarckstraße 6

Kaiser-Wilhelm-Str. 6



Mitglied des NSRB

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6
Kaiser-Wilhelm-Str. 6

Fernruf:
23862 -/W

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

Düsseldorf, 17. Januar 1941.

M ü l h e i m - R u h r

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen:
20. JAN 1941
Mein Schreiben vom
6004-6005-6006

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Ihr Zeichen

Mein Schreiben vom

Betrifft: Schutzrechterstreckung auf das Protektorat Böhmen u. Mähren

Durch eine neuere Durchführungsverordnung (vom 12. Dez. 1940) - RGBl I, S. 1109 - sind die in der Zeit vom 1.8.40 bis 30. März 1941 abgelaufenen Unions-Prioritätsfristen, die zunächst bis zum 31. Oktober 1940 verlängert worden waren, nunmehr bis zum 31. März 1941 für die Anwendung des § 2 der Verordnung vom 20. Juli 1940 (RGBl I S. 1009 betr. Erstreckung deutscher Schutzrechte auf das Protektorat Böhmen und Mähren) weiterhin verlängert worden.

Dadurch, daß es gestattet worden ist, für diese Erstreckung auch die Unions-Prioritätsfristverlängerung gemäß Art. I, § 7 der Regierungsverordnung vom 1. Februar 1940 (Sammlung der Gesetze und Verordnungen des Protektorates Böhmen und Mähren 1940, S. 282) auszunutzen, ist es ermöglicht worden, für alle vor dem 1. August 1940 angemeldeten Patente, Patentanmeldungen, Gebrauchsmuster und Gebrauchsmusteranmeldungen, die nach dem 30. August 1938 angemeldet worden sind, den Antrag betr. Erstreckung auf das Protektorat Böhmen und Mähren noch bis zum 31. März 1941 beim deutschen Reichspatentamt zu stellen.

Ein solcher Antrag könnte somit jetzt auch noch für Ihre von mir nicht vertretene

deutsche Patentanmeldung St 58 896/12 o
(meine Akte: 6006) gestellt werden. Ich nehme an, daß Sie diesen Antrag selbst stellen werden.

Ihre Anmeldungen St 56 470/12 o und St 56 856/12 o (meine Akten: 6004 und 6005) fallen jedoch nach wie vor nicht unter die genannten Bestimmungen, können also auf diesem Wege auf das Protektorat Böhmen und Mähren auch jetzt nicht erstreckt werden.

Diese neueren Bestimmungen könnten Veranlassung geben, daß Sie sich vergewissern, ob auch für alle Ihre sonstigen zwischen dem 30. August 1938 und dem 1. August 1940 in Deutschland angemeldeten Patente und Gebrauchsmuster der Protektorats-Er-streckungsantrag gestellt ist.-

Heil Hitler !


Patentanwalt.

12. Dezember 1940

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

Betr.: Deutsche Anmeldung St 58 896 IVa/120.

**"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen."**

Infolge sehr starker Inanspruchnahme können wir nicht dazu, den Bescheid des Reichspatentamtes vom 1. Oktober 1940, hier eingegangen am 9. Oktober d. Js., innerhalb der gestellten Frist bis zum 9. Januar 1941 zu beantworten. Wir bitten daher, die Frist für die Beantwortung um einen Monat bis zum 9. Februar 1941 zu verlängern. Sollten wir keinen gegenteiligen Bescheid erhalten, nehmen wir an, dass die Fristverlängerung genehmigt ist.

6. Dezember 1940

Firma
Ruhrechemie A.-G.
Oberhausen-Höfen

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

Abschrift Kz.

DR. ADOLF F R A N K, Patentanwalt
D ü s s e l d o r f, Kaiser-Wilhelmstr. 36

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

Milheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Düsseldorf, den 25. Oktober 1940

Mein Zeichen

6001

Betr.: Erstreckung Ihrer Schutzrechte und Schutzrechtanmeldungen
auf das Protektorat Böhmen und Mähren.

Unter Bezugnahme auf Ihren heutigen Fernsprechanruf teile
ich Ihnen betreffend Ihre von mir vertretenen Patentanmeldungen
folgendes mit:

Für die Patentanmeldung

St 59 372 IVd/12 o vom 16. Januar 1940 (Mappa 6003)

ist die Erstreckung des Schutzes auf das Protektorat Böhmen und
Mähren bereits beantragt.

Für die folgenden Patentanmeldungen:

St 58 907 IVd/12 o vom 11. Juli 1939 (Mappa 6002),

St 56 470 IVd/12 o " 31. Juli 1937 (Mappa 6004),

St 56 856 IVd/12 o " 25. Nov. 1937 (Mappa 6005),

St 58 896 IVd/12 o " 6. Juli 1939 (Mappa 6006),

ist die Unionsfrist zur Beanspruchung der Priorität bereits ab-
gelaufen, so dass für diese Schutzrechte der Erstreckungsantrag
nicht mehr wirksam gestellt werden kann.

Heil Hitler!

gez. Dr. Frank

Patentanwalt

25. Oktober 1940

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

Betr.: Anmeldung St 58 896 IVd/12 o vom 6.7.1939,
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

Aufgrund der Bestimmungen des § 2 Absatz 1 der Verordnung
über das Patent- und Gebrauchsmusterrecht im Protektorat Böhmen
und Mähren vom 20. Juli 1940 wird hiermit beantragt, das oben-
genannte Schutzrecht auf das Protektorat Böhmen und Mähren zu
erstrecken.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drabtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mossa Code

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

Postcheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Eingegangen:

25. OKT. 1940

Art.-Z.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.,

M ü l h e i m - R u h r ,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

F
Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den 24. Oktober 1940

Pat. Abt. Ham/Su.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betrifft: Anmeldung St 58 896 IVd/120 - Kennzahl F 33.

Anliegend überreichen wir Ihnen ein vorbereite-
tes Schreiben an das Reichspatentamt, um für die Ihrerseits
eingereichte deutsche Patentanmeldung St 58 896 IVd/120
(F 33) die Erstreckung des Patentschutzes auf das Protekto-
rat Böhmen und Mähren zu beantragen.

Wir bitten, dasselbe zu unterzeichnen und so
rechtzeitig abzusenden, daß es spätestens am 31. Oktober
1940 beim Reichspatentamt in Berlin eingeht.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Reg. Nr. 1159 vom 4.9.40

Anlage.

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

Mülheim-Ruhr, 25. Oktober 1940.

An das
Reichspatentamt,

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

Betrifft: Anmeldung St 58 896 IVd/12o vom 6.7.1939
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-
Gemischen.

Aufgrund der Bestimmungen des § 2 Absatz 1 der
Verordnung über das Patent- und Gebrauchsmusterrecht im
Protektorat Böhmen und Mähren vom 20. Juli 1940 wird
hiermit beantragt, das obengenannte Schutzrecht auf das
Protektorat Böhmen und Mähren zu erstrecken.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT N.B.H.

Dr. G. D. Schöningh

Termin: 8. Januar 1941

Reichspatentamt

Berlin SW61, den 1. Oktober 1940
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

St 58 896 IVa/120

Anmelder: -.-

Eingegangen: 21

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben und Zahlungen erforderlich.

Akt-Z.

9. OKT. 1940
Edm

in Mülheim - Ruhr

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

Ihr Zeichen: -.- 6006

Auf die Eingabe vom 13. Juli 1940.

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

Unter Würdigung der Ausführungen der Eingabe und auf Grund des ursprünglich Offenbartens kommt für den Patentanspruch unter Streichung der Ansprüche 2 und 3 folgende Fassung in Frage, da gegenüber dem aus der britischen Patentschrift 496 880 Bekannten, sowie auch gegenüber der britischen Patentschrift 490 090 und "Zeitschrift für Angewandte Chemie" Band 43 (1930), Seite 436, Absatz 2, und Seite 439, vorletzter Absatz eine Beschränkung der Temperatur der Vorbehandlung nach oben erforderlich ist:

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter erhöhtem Druck, insbesondere von 10-30 at, bei erhöhten Temperaturen, insbesondere von 200 bis 300°, unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, der zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigen Gasen bei Temperaturen von etwa 230 bis 350° vorbehandelt worden

G. D. G. ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator verwendet

Einschreiben

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

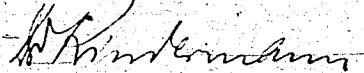
Die in diesem Bescheide gesetzte Frist beginnt mit der Zustellung. ~~Anträge auf Verlängerung dieser Frist können nur bei ausreichender, möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im Patenterteilungsverfahren vom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

- 2 -

verwendet, der bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm, zweckmäßig bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen, vorbehandelt wurde".

Bei Einverständnis mit dieser Fassung ist der neue Anspruch in doppelter Ausfertigung einzureichen, und die Beschreibung ist mit ihm in Einklang zu bringen.

Prüfungsstelle für Klasse 12o.



Dr. Kindermann.

25. Sept. 1940

L/Kz Pat.

An die
Ruhchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Patentanmeldung St. 58 896 IVd/12 o

Wir übersenden Ihnen beifolgend Fotokopie eines Schreibens des Oberkommandos des Heeres, Berlin W 35, vom 12. Sept. d. Js., aus welchem hervorgeht, dass gegen die öffentliche Behandlung der oben genannten Anmeldung, die die Formierung des Eisenkatalysators betrifft, keine Bedenken bestehen.

~~Heil Hitler!~~

Anlage

Oberkommando des Heeres

(Ch H Rüst u. B d E)

№. 68 b 22 Wa Chef Ing 1/III

8039 (K) g

Eingegangen
13 SEP 1940
AK-Z.

Berlin W 35, den
Telegraphen 72-76

192. 30. 1940

Firma Studien- u. Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Vorgang: Schrb. v. 26.6.40
Patentanmeldung St. 58 896 IVd/12 o

M ü l h e i m

Für den Bereich des Oberkommandos des Heeres bestehen gegen die öffentliche Behandlung der obigen Anmeldung keine Bedenken. Die Unterlagen werden zurückerstattet. Das Reichspatentamt erhält Abschrift dieses Schreibens.

Dieser Bescheid gilt auch für eine entsprechende österreichische Anmeldung. Gegebenenfalls ist Abschrift dieses Bescheides sofort an die Zweigstelle Österreich des Reichspatentamtes in Wien unter Angabe des zugehörigen österreichischen Aktenzeichens zu senden.

Im Auftrage
[Handwritten Signature]

Anlage
S

13. Juli 1940.

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

Betr.: Anmeldung St. 58 896 IVa/12o.
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemi-
schen (Formierung des Eisenkatalysators). -

Auf Grund Ihres Schreibens vom 27. Juni d.J.
haben wir den amtlichen Bescheid vom 25. April hier be-
arbeitet. Wir senden Ihnen anbei einen Durchschlag un-
seres Briefes an das Reichspatentamt.

13. Juli 1940.

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

Betr.: St 58 896 IV 4/12 o.

Auf den Bescheid vom 25. April 1940.

Es wurde die britische Patentschrift 496 880 entgegeng gehalten, nach welcher auf bestimmte Weise hergestellte Eisenkatalysatoren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff Verwendung finden sollen.

Hierzu kann folgendes gesagt werden:

Es ist seit einer Reihe von Jahren bekannt, daß Eisen als Katalysator der Synthese von Kohlenwasserstoffen und von sauerstoffhaltigen Verbindungen (z. B. Synthol) verwendet werden kann. Daß trotzdem das viel kostbarere Kobalt für die technische Durchführung der Synthese allein angewendet wurde, hat seinen Grund darin, daß die Lebensdauer der Eisenkatalysatoren und die an ihnen erzielten Ausbeuten technisch bedeutungslos waren.

Wenn in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Synthese an Eisenkatalysatoren neue Erfindungen gemacht wurden, so betrafen diese bestimmte Bedingungen, unter welchen die Verwendung der an sich bekannten Eisenkatalysatoren technische Bedeutung erlangen sollte. Es mußte ein dauerhafter Katalysator geschaffen werden, der eine möglichst vollständige Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches in gewünschter Richtung ermöglicht und der auch bei niedrigen Temperaturen arbeitet. (Nebenchemischen Vorteilen für die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe bietet eine möglichst niedrige Reaktions-temperatur auch deshalb besondere Vorteile, weil in der Großtechnik die stark positive Reaktionswärme der Umsetzungen mit Druckwasser abgeführt werden muß und dieses bei 200° einen

Dampfdruck von 15 at, bei 250° von 40 at und bei 310° einen solchen von über 100 at besitzt. Ein Verfahren, das bei 200° sehr wirtschaftlich ist, kann bei 300° wegen der hohen Kosten der Druckapparate seine technische Bedeutung vollkommen verlieren.)

Nach dem Verfahren der englischen Patentschrift 496 880 soll ein aktiver Eisenkatalysator folgendermaßen hergestellt werden:

Zunächst wird der Katalysator bei 300 - 450° oder höheren Temperaturen mit reduzierend wirkenden Gasen, insbesondere Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Gasen, wie beispielsweise Wasserstoff im Gemisch mit Methan oder Wasserstoff bildenden Gasen, ferner Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe wie Methan und Äthan reduziert.

Dieser ganz allgemein gehaltenen Beschreibung einer Reduktion soll nun (und hierauf beruht wohl die dem englischen Patent zugrunde liegende Erfindung) eine bestimmte thermische Behandlung folgen. Von dieser wird gesagt, daß sie in Gegenwart nicht oxydierender Gase wie Stickstoff, Argon, Wasserstoff oder im Vakuum bei Temperaturen oberhalb 500° durchgeführt werden muss (~~Kohlenoxyd wird hier nicht genannt, weil es bei diesen Temperaturen bekanntlich auf dem Wege über die sich bildende Kohlensäure oxydierend wirken kann~~).

Gemeinsam für die Reduktion und die oberhalb 500° durchzuführende thermische Behandlung wird gesagt, daß bei beliebigen Drucken gearbeitet werden könne, nämlich bei gewöhnlichem, vermindertem oder erhöhtem Druck, wie beispielsweise 2, 5, 20, 100 oder mehr Atmosphären.

In dem angeführten Beispiel der englischen Patentschrift wird der Katalysator zunächst bei 450° mit Wasserstoff reduziert und dann bei 850° in sauerstoffreiem Stickstoff 3 Stunden erhitzt. Über den bei der Behandlung verwendeten Druck wird nichts gesagt. Es ist somit anzunehmen, daß bestimmt nicht bei vermindertem Druck gearbeitet bzw. der Vorteil eines Arbeitens mit Kohlenoxyd bei vermindertem Druck erkannt worden ist. Als Erfolg der in der englischen Patentschrift beschriebenen Vorbehandlung wurde ein Katalysator erhalten, der bei einer Synthesetemperatur von 320° arbeitet.

Die uns entgegengelieferte englische Patentschrift nennt für die Reduktion des Katalysators als brauchbar alle reduzierend wirkenden Gase, besonders hervorgehoben wird Wasserstoff. Auch das einzige Beispiel des Patentbesitzes gibt die Verwendung von Wasserstoff an. Mag auf diese Weise auch ein Katalysator in Gang gebracht werden, so läßt die englische Patentschrift doch das vermissen, worauf es nach dem derzeitigen Stand der Technik ankommt, nämlich ob eine Lebensdauer von vielen Monaten und Ausbeuten von 100 g und Mehr je Kubikmeter nach dem angeführten Beispiel erzielt werden können.

Unsere wichtige neue Erkenntnis, daß solche Lebensdauern und Ausbeuten an Eisenkatalysatoren nur dann erreicht werden, wenn nicht mit Wasserstoff, sondern mit Kohlenoxyd (auf Grund unserer Beschreibung schnell strömendes Kohlenoxyd) unter vermindertem Druck formiert wird⁺ ist/aus der englischen Patentschrift nicht zu ersehen. Ein wesentliches Merkmal der englischen Patentschrift, die thermische Nachbehandlung in einer Atmosphäre nicht oxydierend wirkender Gase bei Temperaturen oberhalb 500°, ist nach unseren Erfahrungen ~~gänzlich überflüssig, wenn man den Katalysator mit Kohlenoxyd unter vermindertem Druck vorbehandelt hat.~~

Obwohl nach unserer Ansicht der Stand der Angelegenheit geklärt sein dürfte, so möchten wir doch zwecks Beschleunigung der Angelegenheit um einen Termin für eine mündliche Besprechung bitten.

+) Es handelt sich bei unserer Vorbehandlung auch nicht wie bei der englischen Patentschrift nur um eine Reduktion, sondern um einen Vorgang, den wir Formierung genannt haben und der aus einer Reduktion, einer Bildung von Carbiden und einem Einbau von Kohlenstoff besteht.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postcheckkonto:
Essen-Nr. 20623

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

Eingegangen:

28. JUNI 1940

An die

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

Mülheim - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

27. Juni 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Anmeldung St. 58 896 IVd/120

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.
(Formierung des Eisenkatalysators)

Bezugnehmend auf unser Schreiben vom 12. Juni d. J.
überreichen wir Ihnen in der Anlage eine Fotokopie der im
Amtsbescheid vom 25. April 1940 entgegengehaltenen brit.
Patentschrift 496 880. Diese Vorveröffentlichung beschreibt
die Vorbehandlung von Eisenkontakten mit Kohlenoxyd im Va-
kuum derart eindeutig, dass die unsererseits gestellten
Ansprüche nicht mehr aufrecht erhalten werden können.

Aus unserer Anmeldebeschreibung geht hervor, dass
gefällte Eisenoxydverbindungen im Vakuum mit CO bzw. CO-
haltigen Gasen behandelt werden sollen. Ein Unterschied
zwischen Reduktion und nachfolgender Formierung ist also
nicht gemacht. Die brit. Patentschrift 496 880 gibt an,
dass sowohl die Reduktion, als auch die thermische Nach-
behandlung nicht nur bei atmosphärischen, sondern auch
bei vermindertem Druck ausgeführt werden kann, (vgl. brit.
P. 496 880, S. 3, Zeile 42-46). Zur Vakuumreduktion, wel-

che technisch die von uns beanspruchte Formierung mit umfasst, wird neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen auch Kohlenoxyd ausdrücklich erwähnt (vgl. brit.P. 496 880, S.1, Zeile 92). Eine derartige Vakuum-Kohlenoxyd-Behandlung soll bei 300-450^oC durchgeführt werden (eb.d. S.1, Zeile 81) während bei unserem Verfahren 320-340^oC zur Anwendung kommen (vgl. Anmeldebeschreibung, S. 3, Zeile 1). Als optimaler Synthesedruck ist unsererseits in Übereinstimmung mit der brit. Patentschrift der Wert von 15 kg/qcm angegeben worden (Anmeldebeschreibung S. 3, Zeile 15 v.o. und brit. P. 496880, S. 3, Zeile 85). Als Synthesedruckintervall beanspruchen wir 2-100 kg/qcm (vgl. unseren Anspruch 1), während in der brit. Patentschrift 496 880 5-100 at angegeben werden (vgl. dort S. 3, Zeile 56-57).

Bei dieser weitgehenden Übereinstimmung sämtlicher Verfahrensbedingungen sehen wir zur Zeit keine Möglichkeit zur erfolgreichen Verteidigung der gestellten Ansprüche. Wir bitten um Mitteilung, in welcher Weise Sie die Anmeldung beschränkt wissen wollen.

Mit Rücksicht auf das entgegengehaltene brit. P. 496 880 möchten wir davon absehen, bei den noch schwebenden Auslandsanmeldungen den Schutzbereich ausdrücklich auf unteratmosphärische Drücke auszudehnen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



Anlage:

brit. Patent 496 880

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postcheckkonto:
Nr. 20523

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

Eingegangen
21. JUNI 1940
Akt.-Z. *Edm*

Herrn Dr. Piller
Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

Mülheim - Ruhr.

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat. Abt. Ham/Mö.

20.6.1940.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr. Deutsche Anmeldung St. 58 896 IVd/120
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.
(Formierung des Eisenkatalysators.)

In Beantwortung Ihres Schreibens vom 17. ds. Mts.
teilen wir Ihnen mit, dass die IFS entsprechend der am
13.6.1939 getroffenen Vereinbarung den Gegenstand der
Anmeldung ST. 58 896 IVd/120 (Vakuum-Formierung) in den
Ländern, in denen ein amtlicher Bescheid in Sachen der
zusammengezogenen Anmeldungen St. 56 470 IVc/120 und
St. 56 856 IVd/120 zu erledigen war, in diese Anmelde-
unterlagen hineingearbeitet hat. Der Anspruch hat folgen-
de Fassung erhalten:

" Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasser-
stoffen in hoher Ausbeute aus Kohlenoxyd und Wasser-
stoff mittels Eisenkatalysatoren bei erhöhten Drucken,
dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zunächst
innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates bei
gewöhnlichem Druck oder niedrigeren oder höheren mit
Kohlenoxyd enthaltendem Gas vorbehandelt wird, worauf
die eigentliche Synthese bei einem höheren als dem
Vorbehandlungsdruck und zwar bei Drucken zwischen 2
und 100 kg/qcm durchgeführt wird."

Damit kommt klar zum Ausdruck, dass die Formierung gegebenen-
falls auch bei unteratmosphärischen Druck mit Kohlenoxyd

zum Briefe an Studien- und Verwertungs-ges. vom 20.6.1940

oder kohlenoxydhaltigem Gas durchgeführt werden soll. Ein solcher Anspruch ist bisher in Norwegen und Schweden aufgestellt. In anderen Ländern mit Vorprüfung ist das Verfahren noch nicht soweit vorgeschritten, dass hier schon eine solche Ergänzung der Anmeldungsunterlagen möglich gewesen wäre. In den Ländern ohne Prüfung sind die Patente ohne jede Einschränkung mit dem ursprünglichen Anspruch erteilt, dem dann später, z.B. in Streitfällen, ja immer noch die Auslegung des in Norwegen und Schweden jetzt aufgestellten neuen Anspruchs gegeben werden kann. Somit besteht u.E. keine zwingende Veranlassung, besondere Anmeldungen im Ausland betreffend Vakuum-Formierung einzureichen.

Wir bemerken noch, dass uns von den zuständigen Regierungsstellen die Auflage gemacht ist, uns im Hinblick auf die Devisenlage des Deutschen Reiches grösste Zurückhaltung bei Auslandsanmeldungen aufzuerlegen. Wir haben deshalb auch seit Ausbruch des Krieges keine einzige Anmeldung auf dem Gebiete der Benzinsynthese im Ausland mittelbar oder unmittelbar getätigt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

[Handwritten signatures]

Betr.: Auslandsanmeldungen in Sachen St. 58 896 IVD/12 o
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch
Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen"
(Formierung des Eisenkatalysators).

Im Juni 1940 war bei der Ruhrchemie eine Besprechung, die sich mit der Patentlage der "Eisen-Anmeldungen" befaßte. Bei dieser Besprechung waren Vertreter der I.H.S. aus Holland zugegen. U.a. wurde besprochen die Formierung bei vermindertem Druck im In- und Ausland zum Patent anzumelden bzw. in den Ländern, in welchen dies noch möglich erscheint, diese Art der Formierung in eine der bestehenden älteren Anmeldungen hineinzuarbeiten. Der I.H.S. sollten hierzu Abschriften der in Deutschland zu tätigen Anmeldung direkt zugeschickt werden.

Auf unsere schriftliche Anfrage vom 17. Juni 1940, ob die obigen Abmachungen ausgeführt wurden, telefonierte heute Herr Dr. Kalk hier an und teilte mit, daß er mit der Patentstelle der I.H.S. keine Verbindung habe. Nach seiner Meinung sei aber im Ausland nichts geschehen. Es wäre hierfür allerdings noch immer Zeit. Im übrigen würde die Ruhrchemie aber, soviel er wisse, in Anbetracht der Devisenschwierigkeiten keine Auslandsanmeldungen machen. Auch hätten Versuche der Ruhrchemie ergeben, daß die Formierung nicht bei vermindertem Druck durchgeführt werden müsse, weshalb es fraglich sei, ob die Anmeldung überhaupt den Wert besitze, daß man ihre Anmeldung im Ausland verantworten könne.

Ich sagte Herrn Dr. Kalk hierauf, daß es uns von Anbeginn bekannt war, daß die Formierung auch bei gewöhnlichem Druck durchgeführt werden könne. Unsere älteren Anmeldungen beziehen sich hierauf. Bisher zeigte aber die bei vermindertem Druck formierten Katalysatoren stets bei niedrigen Temperaturen die größere Lebensdauer. Aus patentrechtlichen Gründen erschiene es

daher nach wie vor wünschenswert, wenn die Verfahrensweise, die zu besonders guten Ergebnissen führt, auch geschützt wird, zumal ihre Schutz leichter zu erreichen sein dürfte als derjenige der älteren Anmeldungen. Ich empfahl Dr. Kalk, uns umgehend die Stellungnahme der Ruhrchemie zukommen zu lassen, um zu verhindern, daß etwas, das evtl. Bedeutung erlangen könnte, versäumt würde.

Mülheim-Ruhr, den 19. Juni 1940.

P. m.

17. Juni 1940.

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

Betr.: Deutsche Anmeldung St. 58 896 IVd/12 o "Verfahren
zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Um-
setzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen"
(Formierung des Eisenkatalysators).

Gelegentlich der am 13. Juni 1939 in Holten in
Gegenwart von Vertretern der I.H.S. stattgefundenen Be-
sprechung wurde beschlossen,

- a) die oben näher bezeichnete Anmeldung in Deutschland
einzureichen,
- b) im Ausland den Inhalt dieser Anmeldung da, wo es mög-
lich ist, in bereits laufende Eisenkatalysator-Anmel-
dungen hineinzuarbeiten, oder neue Anmeldungen entspre-
chend der neuen deutschen Anmeldung zu machen. ~~...~~

Im Hinblick auf die am 5. Juli d.J. ablaufende
Prioritätsfrist bitten wir um Auskunft, in welchen Aus-
landsstaaten in der einen oder anderen Form ein Schutz
bezüglich der Formierung des Eisenkatalysators nachge-
sucht worden ist.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf, Morse Code

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

Postcheckkonto:
Essen Nr. 20623

Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld.
Ordn.-N. Bezirksverkehr 611 51
Fernverkehr 602 44

Eingegangen

13. JUNI 1940

Edm

An die

Akt.-Z.

Studien- & Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

M ü l h e i m - R u h r

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

12. Juni 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: St. 58 896 IVd/120

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 29. Mai d.J. und überreichen Ihnen in der Anlage die gewünschte Fotokopie des Prüfungsbescheides vom 25. April 1940.

Auf die sachliche Erledigung des Amtsbescheides werden wir rechtzeitig zurückkommen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signatures]

Anlage:

1 Fotokopie

Reichspatentamt

25. 1940

Berlin E 22 61, den
Mittlere Straße 97/103
Telefon Nr. 17 48 21

St 58 836 IVa/120

Patentnummer:

Anmelder:

Studien- und Erfindungs-
gesellschaft b. H.

Mühlheim

Eingegangen:
7. Juli 1940
ART.Z.

Ihr Referent: Ham/Am

In Sachen der Patentanmeldung, betitelt: "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen" eingegangen am 6. Juli 1939.

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

Aus der britischen Patentschrift 22880 ist es bereits bekannt, Eisenkatalysatoren zunächst mit reduzierenden Gasen (darunter auch Kohlenoxyd) bei vermindertem Druck (d. h. unterhalb von 1 at) vorzubehandeln, worauf die Kohlenwasserstoffsynthese bei erhöhten Drücken durchgeführt wird, vergl. besonders Seite 1, Zeile 79 bis Seite 2, Zeile 11.

Demgegenüber scheint eine patentfähige Erfindung im Anmeldungsgegenstand nicht mehr vorzuliegen.

Prüfungsstelle für Klasse 120

Dr. Lindermann

Schm

G. D. S.

Einschreiben

Die sachliche Äußerung auf diesen Bescheid ist nur in einer Ausfertigung einzureichen; für neue Unterlagen (Bescheidungsansprüche, 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. Änderung von Regeln im Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt für Patente, Marken und Zeichnungen 1935, Seite 2).~~

29. Mai 1940.

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

Betr.: St. 58 896 IVd/12o "Verfahren zur Herstellung von
Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Gemischen.

In Sachen der obigen Anmeldung ist ein Bescheid
des Reichspatentamtes eingegangen.

Zu diesem Bescheid ist zu bemerken, daß die eng-
lische Patentschrift 496 880, Seite 1, Zeile 79 u. ff. zwi-
schen einer Reduktion und einer Wärmebehandlung unterschei-
det. Es wird gesagt, daß die Reduktion mit den verschie-
densten reduzierenden Gasen wie Wasserstoff, Kohlenwasser-
stoffen oder Kohlenoxyd durchgeführt werden kann. Die darauf-
folgende Wärmebehandlung bei 500°, 700°, 800°, 1000° oder
höheren Temperaturen soll in Gegenwart nicht oxydierender
Gase wie Stickstoff, Wasserstoff oder Argon oder im Vakuum
durchgeführt werden. Seite 2, oben heißt es dann allerdings,
sowohl die Reduktion als auch die Wärmebehandlung könnten
bei vermindertem Druck oder bei erhöhtem Druck wie 2, 5,
20, 100 oder mehr at durchgeführt werden.

Man kann wohl nicht sagen, daß aus diesen Angaben ^{da}
besondere Wirkung einer Behandlung mit Kohlenoxyd bei ver-
mindertem Druck entnommen werden kann.

Nach Anfertigung einer Kopie des Bescheides des
Reichspatentamtes bitten wir um Ihre Stellungnahme und um
Rückgabe des Bescheides.

1 Anlage.

23. August 1939.

An

die Ruhrchemie A.G.,

O b e r h a u s e n - H o l t e n .

Betr. Neuanmeldung: Formierung des Eisenkatalysators.

Die Neuanmeldung vom 30. Juni 1939

"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen"

ist am 6. Juli d.J. beim Reichspatentamt eingegangen
und unter dem Aktenzeichen

St. 58 896 IV d / 12 o
eingetragen worden.

H. Cohn

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Eingegangen:

11. JULI 1939

Akt.-Z.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

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

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

8. Juli 1939

Zeichen und Betreff

bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Katalysator-Formierungs-Neuanmeldung

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 5.d.M. und haben ~~von den Ihrerseits vorgenommenen Textänderungen der Anmelde-~~
~~beschreibung Kenntnis genommen.~~

Zum letzten Absatz Ihres Briefes bemerken wir, dass der fragliche Brief von unserer Poststelle am 3.d.M. fertig gemacht wurde, aber durch Umstände, auf die wir keinen Einfluss hatten, erst am 4. d.M. als Einschreibebrief zur Post gegeben werden konnte. Der Brief ist unsererseits mit den von Ihnen beregten Klebestreifen verschlossen worden, sodass Bedenken wegen einer etwaigen unbefugten Öffnung desselben nicht zu bestehen brauchen.

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 Walbel, Oberhausen-Holten.

Eingegangen:
12. JULI 1939
Akt.-Z. *John*

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.,

M ü l h e i m -Ruhr.

Betr.: Neuanmeldung vom 30.6.1939
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen

Obige Patentanmeldung vom 30. Juni 1939
ist am hier eingegangen und unter
Aktenzeichen-.....
in den Geschäftsgang gegeben worden.



58596 118172 N

Reichspatentamt
6- 7. 1939

Anmeldungsgebühr ist nicht
auf. Anzahl der Kurse 10
von Anmeldegebühr eingezahlt worden.

Datum 11/ VIII 39

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Abender unterschreibt, nur den unbrauchbaren Teil gegenfüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand: **) Brief* **) St. 81*

Nummer:	<i>122</i>	<i>31</i>	Ge- richt:	<i>12</i>	<i>1</i>
Wert oder Betrag:					
Emp- fänger:	<i>Kampfabank</i>				
Bestim- mung- ort:	<i>W. 1/101</i>				



Aufgabestelle:

Postamt *[Signature]*

*) Erklärung bei Abhängungen unletztig.

C 62 (1. 81)
Din 476

5. Juli 1939.

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

Betr.: Katalysator-Formierungs-Neuanmeldung. Pat.-Abt. Ham/Am.

Die Unterlagen der Anmeldung sind mit Ihrem Schreiben vom 30.v.M. bei uns eingegangen und heute von uns an das Patentamt weitergeleitet worden.

Im Text der Beschreibung haben wir folgende kleinen Änderungen vorgenommen:

Seite 1, oben: statt Oberhausen-Holten: Mülheim-Ruhr

" " in der vorletzten und letzten Zeile wurden die Worte "weit im Vakuum" ersetzt durch die Worte "bei einem kleinen Bruchteil von 1 at",

Seite 4, Zeile 6 von oben: hinter "CO/H-Gemisches" wurde eingefügt "je 10 g Fe",

Seite 5, unter I.a) wurden die Worte "keine guten Ergebnisse" ersetzt durch die Worte "weniger gute Ergebnisse",

Seite 7, Zeile 15 von oben; wurden die Worte "im Vakuum" gestrichen und durch die Worte "unter vermindertem Druck" ersetzt,

" " vorletzte Zeile wurden die Worte "im hohen Vakuum" ersetzt durch die Worte "bei Drucken, die einen kleinen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen.",

Unter Bezug auf die gestern mit Ihrer Patentabteilung geführten Telefongespräche teilen wir Ihnen weiter mit, daß sich die verspätete Zustellung Ihres Briefes, der angeblich am 3.d.M., abends, bei Ihnen herausgegangen, aber am 4.d.M., vormittags, bei uns nicht eingetroffen ist, aufgeklärt hat. Der Brief ist zwar von der Frankiermaschine Ihres Werks unter dem 3.d.M. abgestempelt, aber erst am 4. d.M., vormittags, zur Post gegeben worden. Wir übersenden Ihnen den Briefumschlag zur Kenntnisnahme und bitten um eine kurze Mitteilung, ob der Umschlag in der vorliegenden Form von der Postabfertigungsstelle Ihres Werks mit

A k t e n n o t i z,

~~betr. Neuanmeldung zur Synthese von Kohlenwasserstoffen an Eisen-~~
katalysatoren.

Am 15. Juni d. J. fand auf besonderen Wunsch der Ruhrchemie eine Patentbesprechung in Holten statt anstatt wie sonst hier. Herr Dr. Pichler nahm daran teil. Unter anderen Dingen wurde dort auch die Patentanmeldung der Mitteldrucksynthese mit Eisenkatalysatoren besprochen. Nachdem die Patentanwälte der Ruhrchemie bei früherer Gelegenheit geraten hatten, das Schwergewicht der Patentanmeldung auf die allmähliche Erhöhung der Reaktionstemperatur zu legen, kamen sie auf Grund der Darstellung des Herrn Dr. Pichler über seine experimentellen Beobachtungen zu dem Ergebnis, daß die Formierung des Katalysators, und zwar vor allem diejenige bei vermindertem Druck, das hervorstechende Merkmal sei. Sie waren jedoch der Ansicht, daß die Formierung bei vermindertem Druck nicht in die schon laufende Patentanmeldung hineingearbeitet werden soll, sondern daß sie zum Gegenstand einer besonderen Anmeldung gemacht werden möge. Die Redigierung wollten sie übernehmen, Herr Dr. Pichler solle nur die nötigen Unterlagen vorbereiten. Am 24. Juni schickten wir, nachdem ich zuvor mit Herrn Dr. Pichler alles besprochen hatte, einen ungefähren Entwurf der neuen Patentanmeldung an die Ruhrchemie A. G., damit der Entwurf dort die endgültige Fassung bekäme. Der Entwurf war nach meiner Meinung bereits so vollständig, daß wir ihn ebenso gut direkt von uns aus als Patentanmeldung an das Patentamt hätten abschicken können. Wir verzichteten jedoch darauf, da wir vertrauten, daß die Ruhrchemie selbstverständlich unter völliger Geheimhaltung venseiten der Patentabteilung den Entwurf umgehend in die endgültige Form bringen und uns zur Absendung an das Patentamt wieder zuschicken würde. Da dies nicht geschah, erinnerte Herr Dr. Pichler anlässlich einer telefonischen

Unterredung

Unterredung mit Dr.Hampel am 29.Juni d.J. an die Angelegenheit. Herr Hampel antwortete, daß er viel zu tun habe, daß die redigierte Fassung der Anmeldung aber am Samstag oder Montag abgesandt würde. Am Samstag erinnerte Dr.Pichler abermals. Heute, Dienstag, den 4. Juli 1939; setzte sich auf meine Veranlassung Herr Lindemann telefonisch mit der Patentabteilung der Ruhrchemie in Verbindung. Er erhielt von Dr.Hampel die Antwort, daß die Sendung gestern, also Montag, in Holten unter Einschreiben an die Studiengesellschaft zur Post gegeben worden sei. Er wolle sich aber noch einmal genau vergewissern. Nach einiger Zeit rief Dr.Hampel wieder an und sagte, daß seine bereits gegebene Auskunft stimmt, wir möchten nachsehen, ob die Sendung hier nicht abgelegt worden sei.

Am 4.Juli wurde nachmittags die Einschreibesendung von der Post hier vorgezeigt. Der Umschlag der Sendung trägt den Frankierstempel der Ruhrchemie vom 3.Juli, die Sendung ist aber, wie eine telefonische Nachfrage bei dem Postamt Oberhausen-Holten ergab, erst am 4.Juli vormittags dort aufgegeben worden. Dies wurde Dr.Hampel sofort telefonisch mitgeteilt. Die Klappe des Umschlages ist mit einem Klebestreifen überklebt worden. Ob dies von der Poststelle der Ruhrchemie gemacht worden ist, konnte Herr Dr.Hampel nicht sagen.

Mülheim-Ruhr, den 4. Juli 1939.

F. Pichler
W. Lindemann

5. Juli 1939.

An das
Reichspatentamt,
Gitschinerstr. 97/103,
Berlin SW 61.

Als Erfinder des von uns unter dem Datum vom
30. Juni 1939 angemeldeten "Verfahren zur Herstellung
von Kohlenwasserstoffen durch Umsetzung von Kohlenoxyd-
Wasserstoff-Gemischen" benennen wir die Herren
Direktor Professor Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat,
Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2 und
Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr,
Lembkestraße 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der
Erfindung nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut
für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden. Alle
in diesem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich
und wirtschaftlich nach der Satzung uns zu.

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

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.
Mülheim-Ruhr

Mülheim-Ruhr, den 30.6.1939

An das

Reichspatentamt,

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

Gitschiner Str. 97-103.

**Betr.: Neuanmeldung vom 30. Juni 1939
Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
durch Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen**

Wir bitten um Erteilung eines Patenten auf das obige Verfahren.

Eine ausführliche Beschreibung der Erfindung sowie die Patentansprüche sind in doppelter Ausfertigung beigelegt.

Die vorgeschriebene Gebühr von RM 25,- geht gleichseitig mittels Postscheck an die Kasse des Patentamtes ab.

Wir bitten, uns den Eingang der Erfindung sowie das Aktenzeichen auf beigelegtem Vordruck zu bestätigen.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Bankkonto:
Reichsbank-Girokonto Oberh.-Sterkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Einschreiben

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

Mülheim-Ruhr

Keiser-Wilhelm-Platz 2

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

30. Juni 1939

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Katalysator-Formierungs-Neuanmeldung

In der Anlage überreichen wir Ihnen die Unterlagen für die geplante Neuanmeldung. Wir bitten Sie, die Anträge nebst 2 Beschreibungen und mit dem Bestätigungsformular nach Berlin weiterzuleiten und uns von der erfolgten Einreichung Nachricht geben zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen:

Patentamtliche Unterlagen
1 Beschreibung für Ihre Akten

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 Wöllenweber, Dortmund;

stellvertretend: Dr. August Hagemann, Mülheim-Ruhr; Heinrich Walbel, Oberhausen-Holten.

Mülheim - Ruhr

den 30. Juni 1939

Ham/Am

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch
Umsetzung von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen.

Bei der Durchführung der Kohlenoxyd-Hydrierung ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren bekannt. Derartige Umsetzungs-kontakte sind billig und in jeder Menge leicht zu beschaffen. Gegenüber Nickel und Kobalt weisen die mit Eisen zubereiteten Katalysatoren erhebliche Nachteile auf. Sie müssen bei verhältnismässig hohen Temperaturen verwendet werden und liefern bei nur kurzer Lebensdauer wesentlich geringere Kohlenwasserstoff-Ausbeuten

Auf verschiedene Weise hat man versucht, die den Eisenkatalysatoren betriebsmässig anhaftenden Nachteile zu beseitigen. Hierbei zeigte sich, dass die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke von Vorteil ist. Auch durch geeignete Zusätze, z.B. von Kupfer, oder durch vorherige Reduktion der Katalysatoren, mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen war man bemüht, die Wirkungsweise der Eisenkatalysatoren zu verbessern. Hierbei ergaben sich jedoch nur so geringe Erfolge, dass im technischen Betrieb das teure Kobalt dem Eisen immer noch vorgezogen wird.

Es wurde nun gefunden, dass man den Eisenkatalysatoren durch eine spezielle Vorbehandlung mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen in überraschender Weise die Wirksamkeit und Lebensdauer der Kobaltkontakte erteilen kann. Zu diesem Zweck werden die Eisenkatalysatoren mit reinem CO oder CO-haltigen Gasen bei Drucken behandelt, die unterhalb des Atmosphärendruckes, zweckmässigerweise *(bei einem kleinen Bruchteil von 1 at)* ~~liegen~~ *liegen*. Nach einer derartigen Vorbehandlung wird die

Kohlenoxydhydrierung bei Arbeitsdrücken vorgenommen, die wesentlich höher sind, insbesondere ein Vielfaches des Atmosphärendruckes betragen.

Man kann annehmen, dass bei der Vorbehandlung des Eisenkontaktes eine ganz bestimmte Umwandlung eintritt, die als "Formierung" bezeichnet werden mag. Wahrscheinlich werden bestimmte Eisencarbide entstehen, wobei sich der Kohlenstoff in ganz spezieller Weise dem Eisengitter einfügt. Hierdurch werden die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in überaus günstiger Weise beeinflusst.

Mit Wasserstoff lassen sich derartige Wirkungen nicht erzielen. Er bewirkt nur eine Reduktion des Eisens ohne die katalytischen Eigenschaften günstig zu beeinflussen. Des weiteren wurde festgestellt, dass Kohlensäure die erfindungsgemässe Vorbehandlung (Formierung) beeinträchtigt. Die bei der Umsetzung von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure muss mit Hilfe der über den Katalysator strömenden kohlenoxydhaltigen Gase möglichst schnell entfernt werden. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, wenn die Formierung bei möglichst geringem Druck vorgenommen wird. Im Gegensatz zur Katalysatorformierung ist bei der unter Druck verlaufenden Kohlenoxyd-Hydrierung Kohlensäure, welche bis zu 60% im Umsetzungsgas vorhanden sein kann, nicht mehr schädlich.

Die optimale Formierungstemperatur liegt höher als die optimale Synthese-Anfangstemperatur. Man führt die Formierung

beispielsweise am besten bei 320 - 340° C durch, während die beste Synthese-Anfangstemperatur bei 220 - 230° liegt. Aus diesem Grunde wird die Formierung zweckmässigerweise in einem besonderen Apparat vorgenommen und der Katalysator erst nach dieser Vorbehandlung in die Syntheseöfen eingefüllt.

Ausführungsbeispiel

Aus einer Eisennitratlösung wurde durch Fällung ein Eisenkontakt hergestellt, der neben einigen zehntel Prozent/^{Alkali}keine weiteren Zusätze enthielt. Vor seiner Inbetriebnahme wurde er unter Aufrechterhaltung eines Gasdruckes von 0,1 kg/qcm bei 325° C während der Dauer von 24 Stunden pro kg Eisen mit stündlich 400 n-ltr. Kohlenoxyd behandelt. Nach dieser "Formierung" fand^{er}/zur Kohlenoxyd-Hydrierung Verwendung, wobei ein Synthesegas benutzt wurde, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 1,8:1 enthielt. Der Arbeitsdruck betrug 15 kg/qcm und die Umsetzungstemperatur 235° C. Die Gaskontraktion belief sich auf 55%, sodass praktisch ein vollkommener Kohlenoxyd-Umsatz erreicht wurde. An festen, flüssigen und Gasol-Kohlenwasserstoffen wurden je n-cbm CO/H-Gemisch 150 g erhalten. Auch nach 3 Betriebsmonaten war die Aktivität des Eisenkontaktes trotz gleicher Umsetzungstemperatur noch unvermindert.

Die gewonnenen flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum grössten Teil aus bis zu 180° siedendem Benzin, das eine ziemlich gute Klopfestigkeit aufwies. Etwa 20-30 g der Ausbeute (150 g/n-cbm) bestanden aus Gasol (C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe), dessen ungesättigte Bestandteile für die Herstellung von hoch-

klopffestem Polymerbenzin besonders geeignet waren.

Der Einfluss, den der Vorbehandlungsdruck und die Zusammensetzung der dabei verwendeten Gase auf die Kohlenwasserstoff-Ausbeute ausüben, geht aus nachfolgenden Angaben hervor:

Ein Eisenkatalysator wurde bei 15 kg/qcm und 255° C 24 Stunden lang mit stündlich 4 Ltr. eines CO/H-Gemisches ^(je 10g Fe) vorbehandelt, das auf 1,8 Teile Kohlenoxyd 1 Teil Wasserstoff enthielt. Während der Synthese gab dieser Katalysator bei 230° C praktisch noch keinen Umsatz. Die Temperaturen mussten unmittelbar auf 260- 280° C gesteigert werden. Aber auch bei diesen Temperaturen waren die erzielten Ausbeuten noch völlig unbefriedigend.

Wurde der gleiche Katalysator unter denselben Bedingungen bei 1 kg/qcm vorbehandelt, dann konnte in der nachfolgenden Synthese bei 14 kg/qcm und 250° C ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Arbeitstemperatur musste jedoch zur Erhaltung eines gleichbleibenden Kohlenoxyd-Umsatzes wöchentlich um 2-3° C gesteigert werden.

Formierte man denselben Katalysator unter gleichen Bedingungen bei 0,1 kg/qcm, so war bereits bei Temperaturen von 230 - 235° C eine praktischvollkommene CO-Umsetzung möglich. Zur Erhaltung gleichbleibender Umsatzverhältnisse musste während der ersten 3 Betriebsmonate die Synthesetemperatur um insgesamt 28° C erhöht werden. Innerhalb der darauf folgenden weiteren drei Monate war eine Temperaturerhöhung von 7° C nötig, sodass während eines halben Jahres die Arbeitstemperatur um insgesamt 35° C zu steigen

war.

Wenn man den gleichen Eisenkatalysator unter den Bedingungen vorbehandelte, welche dem obenstehenden Ausführungsbeispiel zu Grunde liegen, (0,1 kg/qcm, 325° C, stündlich 400 Ltr. CO pro kg Fe, Behandlungsdauer 24 Stunden) dann konnte während der Synthese bereits bei 235° ein vollkommener CO-Umsatz erzielt werden. Hierbei brauchte innerhalb einer Betriebszeit von mehr als drei Monaten die Arbeitstemperatur in keiner Weise erhöht zu werden.

Die als "Formierung" bezeichnete Kohlenoxyd-Vorbehandlung des Eisen-Katalysators und die Kohlenwasserstoff-Synthese sind zwei Vorgänge, welche zur Erzielung optimaler Wirkungen und Ausbeuten bei verschiedenen Arbeitsbedingungen durchgeführt werden müssen. Zur genauen Klarstellung dieser Verhältnisse mögen die nachfolgenden Angaben dienen:

I. Katalysator-Formierung

a) Gaszusammensetzung:

Man verwendet am besten reines CO oder ein CO, das durch inerte Gase verdünnt ist. Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemische liefern ~~schlechte~~ ^{weniger} gute Ergebnisse, und zwar umso schlechtere je weniger CO und je mehr H im Formierungsgas enthalten ist.

b) Formierungsdruck:

Der bei der Formierung verwendete CO-Druck soll unterhalb von 1 kg/qcm liegen. Am besten werden CO-Drücke verwendet, die nur einen Bruchteil von 1 kg/qcm betragen (z.B. 0,1 kg/qcm).

c) Formierungstemperatur:

Die bei der Formierung verwendete Arbeitstemperatur liegt oberhalb von 230° C. Die besten Ergebnisse werden bei $300 - 350^{\circ}$ C erzielt.

d) Gasaufenthaltsdauer:

Bei der Formierung sollen die Gase so schnell wie möglich über den Kontakt streichen, damit der Partialdruck der in diesem Fall schädlichen Kohlensäure möglichst klein bleibt.

II. Kohlenwasserstoff-Synthese.

a) Gaszusammensetzung:

Es werden Gase verwendet, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen. Die besten Ergebnisse liefern Gasgemische, die CO und H im Verhältnis von 1,5: 1 bis 2,0:1 enthalten.

b) Synthesedruck:

Bei der Kohlenoxyd-Hydrierung wird oberhalb des Atmosphärendrucks gearbeitet. Die besten Ergebnisse werden bei Arbeitsdrücken von etwa $10 - 30$ kg/qcm erzielt.

c) Synthesetemperatur:

Bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren liegt die Synthesetemperatur zwischen 200 und 320° C, wobei diese Temperatur gerade nur so hoch eingestellt wird, dass sich ein befriedigender CO-Umsatz ergibt. Im Laufe der Synthese kann die Arbeitstemperatur allmählich weiter gesteigert werden.

d) Gasaufenthaltsdauer:

Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese müssen die Gase mit dem Katalysator erheblich länger in Berührung bleiben, als bei der Formierung. Während bei dieser Vorbehandlung die Gas-aufenthaltsdauer möglichst gering gewählt wird, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu verlängern.

Während Eisenkatalysatoren in Mischung mit mannigfachen Zusätzen bei den verschiedensten Arbeitstemperaturen und Gaszusammensetzungen bereits in Vorschlag gebracht worden sind, hat man die grundsätzliche Wichtigkeit der im vorstehend eingehend beschriebenen "Formierung" bisher nicht erkannt. Insbesondere ist bisher ~~niemals auf die grossen Vorteile hingewiesen worden, die sich in~~ *(unter vermindertem Druck)* ganz überraschender Weise ergeben, wenn die Eisenkontakte ~~in~~ und bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten mit CO und CO-haltigen Gasen vorbehandelt werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e .

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff enthaltenden Gasen unter Verwendung eines Eisen- oder Eisenmischkatalysators, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Katalysator zunächst mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken unterhalb von 1 kg/qcm *bei Drucken, die einen kleineren Druckteil von 1 kg/qcm betragen* zweckmässig ~~in~~ /vorbehandelt wird, worauf die Kohlenwasserstoff-Synthese mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen bei er-

höhten Drucken, beispielsweise bei 2 - 100 kg/qcm durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass zur Erzielung optimaler Kohlenwasserstoff-Ausbeuten bei der Vorbehandlung des Katalysators mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen eine oberhalb 300° C liegende Temperatur verwendet wird, während bei der nachfolgenden Kohlenwasserstoff-Synthese Arbeitstemperaturen von 200 - 300° C Verwendung finden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die unter Benutzung von mit Kohlenoxyd oder Kohlenoxyd-haltigen Gasen vorbehandelten Eisenkatalysatoren vorgenommene Kohlenwasserstoff-Synthese bei zwischen 10 - 30 kg/qcm liegenden Arbeitsdrücken durchgeführt wird.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

24. Juni 1939.

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

Betr.: Neuanmeldung zur Synthese von Kohlenwasserstoffen
an Eisenkatalysatoren.

Bezugnehmend auf die Unterredung unseres Herrn
Dr. Pichler am 13. Juni d. J. in Holten und auf unser Schrei-
ben vom 17. d. M. überreichen wir anliegend wunschgemäß Un-
terlagen für eine Neuanmeldung zur Synthese von Kohlenwas-
serstoffen an Eisenkatalysatoren nach einer Formierung bei
vermindertem Druck.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen.

Die Verwendung von Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff wurde bereits häufig vorgeschlagen. Es wurde auch gezeigt, daß die Verwendung erhöhter Arbeitsdrücke unter gewissen Umständen für die Umsetzungen wesentlich ist. Eisen bietet bezüglich der Preisfrage gegenüber Kobalt und auch Nickel einen grossen Vorteil, doch wirkte es sich bisher nachteilig aus, daß die Eisenkatalysatoren wesentlich weniger aktiv waren, d.h.

- 1.) wesentlich geringere Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen ergaben,
- 2.) eine geringere Lebensdauer besaßen und
- 3.) bei höheren Temperaturen betrieben werden mußten.

Letzteres ist deshalb von Bedeutung, weil bei einer Kühlung der Reaktionsräume mit Wasser die Apparate bei 200° einem Wasserdampfdruck von 15 at standhalten müssen, bei 225° 25 at, bei 250° 40 at, bei 290° 80 at, während bei Temperaturen oberhalb 300° Wasser als Medium zur Abführung der stark positiven Reaktionswärme praktisch ausscheidet.

Es wurden bereits häufig Versuche unternommen, welche eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Eisenkatalysatoren zum Ziele hatten. Man versuchte dies durch Zusätze, beispielsweise von Kupfer zu erreichen oder durch eine vorherige Reduktion der Katalysatoren mit Wasserstoff oder Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen. Die Ergebnisse waren jedoch bisher so wenig befriedigend, daß das teure Kobalt dem Eisen im technischen Betrieb stets vorgezogen wurde.

Die vorliegende Erfindung bringt ein Verfahren, bei dessen Durchführung die genannten und bisher ausschlaggebenden

Nachteile der Eisenkatalysatoren in Wegfall kommen und welches gestattet, in Zukunft für die Synthese anstelle von Kobalt Eisen zu verwenden, und zwar ohne ~~etwas~~ Verringerung der Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen und ohne ~~eine~~ Verkürzung der Betriebsdauer des Katalysators und ohne Anwendung einer für die technische Durchführung unwirtschaftlich hohen Betriebstemperatur.

Dieses überraschende und technisch wichtige Ergebnis konnte erzielt werden durch eine Vorbehandlung der Eisenkatalysatoren mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei Drucken, die unterhalb des Atmosphärendruckes liegen und zweckmäßigerweise einen Bruchteil einer Atmosphäre betragen. Nach dieser Vorbehandlung erfolgt die Umsetzung des Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches bei einem Druck, der ein Vielfaches einer Atmosphäre betragen muss.

Es ist anzunehmen, daß bei der Vorbehandlung des Eisenkatalysators eine ganz bestimmte Formierung eintritt, d.h. die Bildung bestimmter Eisenkarbide und ein definierter Einbau von Kohlenstoff in das Eisengitter, der die katalytischen Eigenschaften des Eisens nicht nur für kurze Zeit, sondern für die gesamte Betriebsdauer in entscheidender Weise verändert. Eine Formierung mit Wasserstoff (der nur eine Reduktion bewirken kann) ist nicht möglich. Ferner hat sich gezeigt, daß Kohlensäure den Formierungsvorgang beeinträchtigt. Die Kohlensäure aber, welche bei der Umsetzung von Eisenoxiden mit Kohlenoxyd entsteht, wird mit dem schnell über den Katalysator streichenden kohlenoxydhaltigen Gas ständig entfernt, ein Vorgang, der durch das Arbeiten bei vermindertem Druck begünstigt wird. Nach der Formierung ^{ist} kann die Kohlensäure ^{offenbar} bei der Synthese unter Druck nicht mehr schädlich sein, da das Reaktionsgas bei vollkommenen Umsatz des

Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches rd. 60 % Kohlensäure enthält und unter optimalen Bedingungen die Aktivität des Eisenkatalysators fast unbegrenzt erhalten bleibt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß die optimale Formierungstemperatur höher liegt als die optimale Anfangstemperatur bei der Synthese. So lag bei einem Versuch, bei welchem der Eisenkatalysator mit reinem Kohlenoxyd bei 1/10 at formiert wurde, die optimale Formierungstemperatur bei 320 - 340°, während die nachfolgende optimale Anfangstemperatur der Synthese 220 - 230° betrug. Bei der technischen Durchführung wird daher die Formierung zweckmäßigerweise in einem besonderen Apparat erfolgen.

Die Formierung des Katalysators und die Synthese der Kohlenwasserstoffe sind zwei unter verschiedenen Bedingungen verlaufende Vorgänge, die, falls das Gesamtergebnis ein optimales sein soll, auch unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden müssen. Sie seien im folgenden einander gegenübergestellt.

a) Formierung.

- 1.) Kohlenoxydhaltige Gase, am besten reines Kohlenoxyd, oder durch inerte Gase verdünntes Kohlenoxyd. (Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische bringen etwas schlechtere Ergebnisse, und zwar umso schlechtere, je weniger Kohlenoxyd und je mehr Wasserstoff im Formierungsgas enthalten sind).
- 2.) Drucke unterhalb 1 at, zweckmäßigerweise Kohlenoxyddrucke, die nur einen Bruchteil ^{von} 1 at betragen.
- 3.) Temperaturen oberhalb 230°. Die besten Ergebnisse werden bei 300 - 350° erzielt.
- 4.) Die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum soll ~~kurz~~ ^{kurz} sein, damit der Partialdruck der ^{erzeugten} / die Formierung schädigen-

Klein bleibt.

den Kohlensäure möglichst ~~gering~~

b) Synthese.

- 1.) Gase, die aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehen, wobei die besten Ergebnisse mit einem Gemisch erzielt werden, das Kohlenoxyd und Wasserstoff etwa im Verhältnis (1,5 ~~bis~~ 2) : 1 enthält.
- 2.) Drucke oberhalb des Atmosphärendruckes, wobei die besten Ergebnisse bei Drucken von etwa 10 - 30 at erzielt werden.
- 3.) Temperaturen zwischen 200 und 320°, wobei zweckmäßigerweise die Temperatur nur gerade so hoch eingestellt und dann allmählich erhöht wird, daß befriedigender Umsatz des Kohlenoxyds erreicht wird. Je aktiver der Katalysator ist, d.h. je besser er nach den unter a genannten Bedingungen formiert wurde, desto niedriger kann die Anfangstemperatur gewählt werden und desto geringer ist die während bestimmter Zeiten notwendige Temperatursteigerung. (Ein bei 15 at mit 4 Ltr./Stde. eines Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisches 1,8 : 1 bei 255° durch 24 Stunden vorbehandelter Eisenkatalysator gibt bei 230° noch praktisch keinen Umsatz. Die Temperaturen müssen direkt auf 260 - 280° gesteigert werden. Trotzdem bleiben die Ausbeuten vollkommen unbefriedigend. Wird derselbe Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen bei 1 at vorbehandelt, dann kann bei der nachfolgenden Synthese bei 15 at bei etwa 250° ein befriedigender Umsatz erzielt werden. Die Temperatur muss zur Erhaltung des Umsatzes wöchentlich um 2 - 3° gesteigert werden. Wird hingegen der Katalysator wieder unter sonst gleichen Bedingungen bei 1/10 at formiert, dann kann bereits bei einer Temperatur von 230 - 235° praktisch vollkommener Umsatz erzielt werden. Zur Erhaltung des Umsatzes muss die Arbeitstemperatur während der ersten drei

Betriebsmonate um insgesamt 28°C und während weiterer drei Betriebsmonate nurmehr um 7°C erhöht werden, also während eines halben Jahres insgesamt um 35°C . Wird der Katalysator unter den besten Formierungsbedingungen vorbehandelt, d.h. (siehe vorher) mit 4 Ltr./Stde Kohlenoxyd bei $1/10$ at und 325°C , dann kann die Anfangstemperatur von 235° , bei welcher vollkommener Umsatz erzielt wird, durch mehr als drei Betriebsmonate eingehalten werden, ohne daß die Arbeitstemperatur auch nur um 1° erhöht werden muss.)

- 4.) Die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum muss bei der Synthese wesentlich größer sein als bei der Formierung. Während bei der Formierung gesagt wurde, daß die Aufenthaltsdauer möglichst klein sein soll, gilt für die Synthese das Gegenteil. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Aufenthaltsdauer proportional zur Druckerhöhung zu erhöhen.

Ausführungsbeispiel 1.
durch Fällung/

Ein aus Nitrat/ hergestellter Eisenkontakt, der neben einigen zehntel Prozent Alkali keine weiteren Zusätze enthält, wird vor Inbetriebnahme 24 Stunden bei 325° mit 4 Ltr. Kohlenoxyd je Stunde und je 10 g Eisen bei $1/10$ at behandelt. Nach dieser Vorbehandlung wird er mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis $1,8 : 1$ enthält, bei einem Druck von 15 at und einer Temperatur von 235° in Betrieb genommen. ~~fast~~ Die Kontraktion beträgt 55 %, was einem praktisch vollkommenen Verbrauch des Kohlenoxyds entspricht. Die Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen betragen je Ncbm CO-H_2 -Gemisch 150 g. Nach 3 Betriebsmonaten ist die Aktivität des Kontaktes bei gleicher Temperatur noch konstant. (Damit sind die bisherigen Nachteile der Eisenkatalysatoren - geringere Ausbeuten und Lebensdauer, sowie zu hohe Reaktions-temperaturen - beseitigt.)

Die auf diese Weise hergestellten flüssigen Kohlenwasserstoffe bestehen zum größten Teil aus ^{relativ} klopffestem bis zu 180° siedendem Benzin. 20 - 30 g der Ausbeute bestehen aus C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen, deren ungesättigte Anteile für die Weiterverarbeitung zu hochklopffestem Polymerbenzin außerordentlich wichtig sind.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels Eisenkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zunächst mit Kohlenoxyd oder kohlenoxydhaltigem Gas bei Drucken unterhalb 1 at vorbehandelt wird, worauf die eigentliche Synthese mit Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen bei erhöhten Drucken von beispielsweise 2 - 100 at durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Synthese Drücke zwischen 10 und 30 at Verwendung finden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung maximaler Ausbeuten bei der Formierung eine Temperatur ^{oberhalb} ~~von~~ 300° - 400° und bei der Synthese Temperaturen von 200 - 300° Verwendung finden.