

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

Mülheim - Ruhr, 19. September 1944

An das
Reichspatentamt

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

Betrifft: Anmeldung St 60 795 IVa/120

Zum Zwecke der Nachsuchung von Auslandsschutz-
rechten bitten wir um Anfertigung von 5 Bescheinigungen
darüber, daß wir am 24.5.1941 ein Gesuch um ein Erfindungs-
patent beim Reichspatentamt hinterlegt haben.

Mit diesen Bescheinigungen anzuhaltenden Be-
schreibungen fügen wir bei.

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS
P C 20584 NID

NO MARK OF ANY KIND SHOULD BE MADE
ON IT, BUT ANY NECESSARY ANNOTATIONS
SHOULD BE MADE EITHER ON THE WORK
RECORD OR ON A SEPARATE SHEET OF PAPER,
QUOTING THE REGISTERED NUMBER.

Anlage: 5. Beschreibungen

Firma
Ruhrenchemie A.G.
Oberhausen-Holten

Pat. Abt. Ham/Kx 22. u. 30. 8. 44

Dr. P./Wa.

26. 9. 44

Anmeldung St 60 795 IVa/120 - F 35 -

Wir kommen erst heute auf Ihre Schreiben zurück, weil wir zur Frage, ob die Möglichkeit einer Umgehung des obigen Patenten besser verhindert werden könne, wenn in der Anmeldung bestimmte P_H -Werte angegeben werden, einige Versuche durchgeführt haben. Der P_H -Wert der "vorneutralisierten" Eisenlösungen liegt bei etwa 3, d.h. verständlicherweise noch im sauren Gebiet. Wir glauben aber nicht, daß die Angabe der P_H -Werte wesentliche Vorteile gegenüber der bisherigen Charakterisierung der Lösung bringen würde. Da im übrigen eine nachträgliche Einfügung dieser Zahlen in die Auslandsansmeldung möglicherweise auf Schwierigkeiten stossen würde, sind wir der Meinung, daß von einer derartigen Massnahme abgesehen werden kann.

L. v. P.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
(22) Oberhausen-Holten
R.-B. Nr. 0,0534/0001

Eingegangen:

24. AUG. 1944

Akt.-Z.

Drahtwort:
Ruhrchemie
Oberhausen-Holten

Reichsbank-Giro-Konto
Oberh.-Stierkrade
Kontonummer: 332/81

Fernruf: Amt Oberh. 61151
Fernverkehr: 60244
Fernschreiber: 03767

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

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

Ihre Zeichen:

Ihre Nachricht vom:

Unser Zeichen:

Tag:

Pat. Abt. Ham/Kr 22.8.1944

Betrifft:

Anmeldung St 60 795 IVd/12c - P 35

In der Anlage überreichen wir Ihnen eine Durchschrift eines Briefes, den uns die IHS wegen der Auslandspatentierung Ihrer deutschen Anmeldung St 60 795 IVd/12c geschrieben hat.

Wir möchten Ihre Aufmerksamkeit auf den dritten Absatz dieses Schreibens richten und bitten um Mitteilung, welche Angaben hinsichtlich des p_{11} -Wertes der erfindungsgemäß vorgenommenen Teilung gemacht werden könnten, damit eine von der IHS angedeutete Umgehungsmöglichkeit des Patentbesitzes mit Sicherheit ausgeschlossen ist.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage:

1 Briefdurchschrift
A/1 50000 111 670350

*D. Reichel
nun von
Dr. Reichel
11.12.44*

1312

Carel van Bylandtlaan 30 xxxxxxxxxxxxxxxx zeitliche Adresse: Amersfoort, Utrechtscheweg 247, Tel. 3644.

Empfangung
17. AUG 1944

xxxx 180080.

An die
Ruhrchemie A.G.,

Stätigungskopie

OBERHAUSEN-HOLTEN.
Sheinland,
Deutschland
Ruhrchemie
75198 16 AUG 1944 V.
Beantwortet am

Pat.Abt.Ham/Kx
FD/IHS.

Amersfoort, den 10. August 1944.

Deutsche Anmeldung St 60 795 IVd/12o - A Syr F 35.
Auslandspatentierung.

Unter Bezugnahme auf Ihr Schreiben vom 12. Juli 1944 in obiger Angelegenheit überreichen wir Ihnen in der Anlage 2 Kopien einer Beschreibung, welche wir für die Anmeldungen im Ausland abgefasst haben. Wie Sie daraus ersehen werden, haben wir die Beschreibung und die Ansprüche den neuen deutschen Ansprüchen angepasst. Wir haben den ursprünglichen Anspruch 3 beibehalten und diesen mit einem Anspruch für die Anwendung von Eisenkatalysatoren bei der Synthese hinzugefügt.

Da in der ursprünglichen Beschreibung nur im Anspruch die Rede war von der Mitteldrucksynthese, haben wir im neuen Anspruch die Beschränkung auf die Mitteldrucksynthese weglassen, jedoch die Anwendung von Mitteldruck im 5. Anspruch erwähnt.

Es scheint uns, dass ein Patent vielleicht zu umgehen wäre, wenn eine neutrale Lösung in anderer Weise hergestellt wird als in Ihrer Anmeldung beschrieben. Eine solche Umgehung würde nicht möglich sein, wenn ein Verfahren beansprucht wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Fällung vornimmt bei einer Lösung eines bestimmten Sauregrades (p_H-wertes).

/ ohne

Da im vorliegenden Fall nach Ihrem Schreiben die Einreichung von Anmeldungen eilig ist, werden wir/Ihre Stellungnahme hierzu abzuwarten, die Anmeldungen im Ausland zur Einreichung bringen und es könnte gegebenenfalls durch Einreichung von Zusatzanmeldungen ein weiterer Schutz erhalten werden.

Hochachtungsvoll,
N.V. INTERNATIONALE HYDROGENEERINGSOCTROOIEN MIJ.

w. te. Nuyf

ANLAGEN.
TIN/Hm

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
(22) Oberhausen-Holten

R.-B. Nr. 0/0534/0001

Eingegangen:

31. AUG. 1944

Drahtwort:
Ruhrchemie
Oberhausen-Holten

Reichsbank-Giro-Konto
Oberh.-Sterkrade
Kontonummer 332/81

Fernruf: Amt Oberhausen-Ruhr
Ort- u. Bezirksverwalt. 60244
Fernverkehr
Fernschreiber

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

(22) M i l l e i m - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihre Zeichen:

Ihre Nachricht vom:

Unser Zeichen:

Tag:

Pat. Abt. F8/Kx 30.8.1944

Betrifft:

Anmeldung St 60 795 IVd/120

Wunschgemäß übersenden wir Ihnen den
seitens der IHS für die Auslandsanmeldungen
vorgesehenen Text. Wir bitten nunmehr höflich,
uns Ihre Stellungnahme zukommen zu lassen, ob
Angaben hinsichtlich des p_H -Wertes der erfindungsgemäß vorgenommenen Fällung zweckmäßig
erscheinen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

1 Anlage

Es ist bekannt, dass man Kohlenoxyd und Wasserstoff vornehmlich bei erhöhtem Druck an Eisenkatalysatoren zu höheren Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Die Eisenkatalysatoren müssen, wenn das Verfahren technischen Wert besitzen soll, während langer Betriebszeiten eine gute Aktivität aufweisen. Sie werden zweckmässig durch Fällung aus einer Eisennitratlösung, beispielsweise mit Soda hergestellt. Bei diesem Vorgang können bekanntlich die verschiedenartigsten Niederschläge entstehen. Sie unterscheiden sich rein äusserlich durch ihre Farbe, die von weiss bis schwarz alle Schattierungen von gelb, braun und rot aufweisen kann, weiterhin durch die Feinheit des Kornes, durch ihren Wasser-, Kohlensäuregehalt und vieles mehr. Nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen ist es aber möglich, Niederschläge zu erzeugen, die sich zur Herstellung technisch befriedigend arbeitender Katalysatoren eignen. Besonders ^{bedeutend} ~~wichtig~~ ist es, wenn schon vor der Fällung mit Alkali grössere Mengen an basischen Salzen oder Oxyden ausfallen. Sie führen zu Katalysatoren verminderter Leistungsfähigkeit und können andererseits, wenn sie einmal gebildet sind, nur mehr sehr schlecht von der übrigen Lösung beispielsweise durch Filtration abgetrennt oder wieder gelöst werden.

~~Es wurde nun gefunden, dass man zu stets reproduzierbaren Eisenkatalysatoren höchster Aktivität und Lebensdauer gelangen kann, wenn die zur Kontaktherstellung verwendete Eisensalzlösung zunächst, am besten sofort nach ihrer Herstellung, durch Auflösen von Eisen in Säure, in der Kälte, jedenfalls bei unterhalb 50° C liegenden Temperaturen, vorzugsweise bei gewöhnlicher Temperatur, so weit mit Alkali, beispielsweise Soda, versetzt wird, dass gerade noch kein bleibender Niederschlag entsteht und die Lösung während der nachfolgenden Kontaktfällung, spätestens nach deren Beendigung, zum Sieden erhitzt wird.~~

Eine erfindungsgemäss mit Alkali versetzte Lösung kann beliebig lange aufbewahrt und auch, was für die Fällung des Katalysators zweckmässig ist, zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich für die Kontaktherstellung unerwünschte Ausscheidungen bilden.

Nach dem Aufkochen wird der Eisenniederschlag in bekannter Weise abfiltriert und gewaschen. Im Falle einer nachträglichen Alkalisierung des Katalysators, welche die

Synthese in Richtung einer Bildung höher siedender Produkte lenkt, muss der frisch gefällte und gewaschene Katalysator vorerst wieder in Wasser gleichmässig aufgeschlämmt werden.

Die Trocknung des Katalysators soll nicht zu schnell erfolgen, weil sonst ein Katalysator entsteht, der nicht genügende Festigkeit besitzt, um in einem technischen Apparat verwendet zu werden, ohne diesen zu verstopfen. Am besten wird die Trocknung des nach obigem Verfahren hergestellten Katalysators bei einer 100°C nicht wesentlich überschreitenden Lufttemperatur (beispielsweise $100-120^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Die Katalysatoren können vorteilhaft bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff angewandt werden. Vorzugsweise wird die Synthese unter Druck ausgeführt, vorteilhaft unter einem Mitteldruck von 4 - 30 Atmosphären.

Ausführungsbeispiel.

Eine saure Eisennitratlösung, die durch Auflösen von 900 Gramm Eisenspänen in 10 Liter verdünnter Salpetersäure ($d = 1,12$) hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur mit 1 kg in 4 Lit. Wasser gelöster Sode versetzt. Hierbei wird die Eisenlösung dunkelrot, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht. Die Rückstände vom Auflösen des technischen Eisens werden abfiltriert. Hierauf werden 10 Lit. Lösung mit 25 Lit. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit siedender Sodalösung (1,4 kg in 22 Lit.) versetzt. Nach beendigter Fällung wird 1 Minute zum Sieden erhitzt. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden einer alkalischen Reaktion gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Wasser aufgeschlämmt und, bezogen auf das Eisen mit $\frac{1}{4}$ ^{0,25%} Kaliumkarbonat alkalisiert und hierauf zunächst am Wasserdampf unter Rühren und dann im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Der fertige Katalysator ist fest, dunkelbraun bis schwarz und zeigt einen glänzenden Bruch.

Der Katalysator wird vor Verwendung für die Synthese mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch 1 : 2 bei 250°C und 1 at ~~am~~ ^{lang} 3 Tage, vorbehandelt. Hierauf wird auf 15 at Druck und ein Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, umgeschaltet. Es entstehen bei einer Reaktionstemperatur von 250°C 150 g feste, flüssige und

Gasol-Kohlenwasserstoffe je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch.
Die Lebensdauer des Katalysators beträgt mehrere Jahre.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung gefällter Eisenkatalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff, d e d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die zur Fällung verwendete Eisensalzlösung zunächst in der Kälte, jedenfalls bei unterhalb 50° C liegenden Temperaturen, mit Alkalien, beispielsweise Soda so weit versetzt wird, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und die Lösung während der nachfolgenden Kontaktfällung, spätestens nach deren Beendigung zum Sieden erhitzt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, d e d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der gefällte und durch Waschen von Alkali weitgehend befreite Katalysator in Wasser aufgeschlämmt und in diesem Zustand mit einer bestimmten Alkalimenge, beispielsweise $1/8$ bis 1% Kaliumkarbonat bezogen auf Eisen versetzt und dann zur Trockene eingedampft wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Katalysator bei einer 100° C nicht wesentlich überschreitenden Temperatur getrocknet wird, beispielsweise bei $100 - 120^{\circ}$ C.

4.) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, d e d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Katalysator vor seiner Verwendung für die Synthese mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei einem niedrigeren als dem eigentlichen Synthesedruck bei 230 bis 300° C, vorzugsweise bei etwa 250° C, vorbehandelt wird

5.) Die Anwendung von Eisenkatalysatoren hergestellt nach den Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4 bei der Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Synthese aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff, vorzugsweise unter Mitteldruck ($4-30$ et

F 34
F 35

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

22 M a i h e i m - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Pat.Abt.Ham/Kx 22.8.1944

Auslandsanmeldungen St 60 409 IVd/12o - F 34
St 60 795 IVd/12o - F 35

Wir kommen zurück auf unser Schreiben vom 3. Juli d.J. in Sachen der für Ihre obengenannten Anmeldungen geplanten Auslandsschutzrechte. Von der IHS haben wir inzwischen andere Vollmachtenformulare erhalten, wie aus der Druchschrift des beigefügten Briefes der IHS ersichtlich ist.

Wir bitten Sie, die beiliegenden Vollmachtenformulare baldmöglichst unterzeichnen und bis zum Notar beglaubigen zu lassen. Die Beglaubigung beim schwedischen Konsul wird von uns veranlaßt.

Außerdem bitten wir Sie, für die obenbezeichneten Anmeldungen beim Reichspatentamt je sieben Prioritätsbelege zu beantragen und uns dieselben nach Erhalt zuzusenden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen: 5 44 30875 G0350
Briefdurchschrift
Vollmachtenformulare

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

8. Dezember 1942

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 68

Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 60 795 IVd/120. 1/03

Auf Grund der am 20. Oktober d.J. stattgefundenen Besprechung beim Reichspatentamt werden in Sachen der obigen Anmeldung eine neue Beschreibung, Reinschriften der Ansprüche und eine neue Erfindernennung eingereicht.

Anlage.

9. Dezember 1942

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

Betr.: E r f i n d e r n e n n u n g .
St 60 795 IVa/120.

Als Erfinder des von uns unter dem Datum 23. Mai 1941 ange-
meldeten "Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren"
benennen wir die Herren

Direktor Professor Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat,
Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2,
Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler,
Mülheim-Ruhr, Leimbkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der Erfindung
nicht beteiligt.

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-
forschung in Mülheim a. d. Ruhr gemacht worden. Alle in diesem In-
stitut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich
nach der Satzung uns zu. Dies ergibt sich aus

dem Vertrag von Herrn Geheimrat Prof. Dr. Franz Fischer vom 7.3.1930
mit der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissen-
schaften und uns,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Helmut Pichler vom 1. April 1929/
12. Juli 1930 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung
in Mülheim-Ruhr

und der Satzung unserer Gesellschaft vom 26. Oktober 1925.

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren.

Es ist bekannt, dass man Kohlenoxyd und Wasserstoff, vornehmlich bei erhöhtem Druck an Eisenkatalysatoren zu höheren Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Die Eisenkatalysatoren müssen, wenn das Verfahren technischen Wert besitzen soll, während langer Betriebszeiten eine gute Aktivität aufweisen. Sie werden zweckmässig durch Fällung aus einer Eisennitratlösung, beispielsweise mit Soda, hergestellt. Es wurde auch schon vorgeschlagen, den Eisenkontakt durch Fällung mit Ammoniak in der Hitze herzustellen (siehe die frz. Patentschrift 841 043) oder ganz allgemein Kontakte nach der Fällung zu erhitzen (siehe beispielsweise die frz. Patentschrift 863 473). Hierbei können bekanntlich die verschiedenartigsten Niederschläge entstehen. Sie unterscheiden sich rein äusserlich durch ihre Farbe, die von weiss bis schwarz alle Schattierungen von gelb, braun und rot aufweisen kann, weiterhin durch die Feinheit des Korns, durch ihren Wasser-, Kohlensäuregehalt und vieles mehr. Nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen ist es aber möglich, Niederschläge zu erzeugen, die sich zur Herstellung technisch befriedigend arbeitender Katalysatoren eignen. Besonders nachträglich ist es, wenn schon vor der Fällung mit Alkali grössere Mengen an basischen Salzen oder Oxyden ausfallen. Sie führen zu Katalysatoren verminderter Leistungsfähigkeit und können andererseits, wenn sie einmal gebildet sind, nur mehr sehr schlecht von der übrigen Lösung beispielsweise durch Filtration abgetrennt oder wieder gelöst werden.

Es wurde nun gefunden, dass man zu stets reproduzierbaren Eisenkatalysatoren höchster Aktivität und Lebensdauer gelangen kann, wenn man die zur Kontaktherstellung verwendete Eisensalzlösung zunächst, am besten sofort nach ihrer Herstellung durch Auflösen von Eisen in Säure, ~~zusätzlich~~ in der Kälte, jedenfalls bei unterhalb 50° liegenden Temperaturen, mit Alkalien, beispielsweise Soda, soweit versetzt, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht. Eine derartige Lösung kann beliebig lange aufbewahrt oder auch, was für die Fällung des Katalysators zweckmässig ist, zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich für die

Kontaktherstellung unerwünschte Ausscheidungen bilden.

Es wurde weiterhin gefunden, dass es zur Gewinnung eines höchst aktiven Katalysators ausserdem notwendig ist, denselben während oder nach der Fällung zum Sieden zu erhitzen.

Nach dem Aufkochen wird der Eisenniederschlag in bekannter Weise abfiltriert und gewaschen. Im Falle einer nachträglichen Alkalisierung des Katalysators, welche die Synthese in Richtung einer Bildung höher siedender Produkte lenkt, muss der frisch gefällte und gewaschene Katalysator vorerst wieder in Wasser gleichmässig aufgeschlämmt werden.

Die Trocknung des Katalysators soll nicht zu schnell erfolgen, weil sonst ein Katalysator entsteht, der nicht genügende Festigkeit besitzt, um in einen technischen Apparat verwendet zu werden, ohne diesen zu verstopfen. Am besten wird die Trocknung des nach obiger Verfahren hergestellten Katalysators bei einer 100° nicht wesentlich überschreitenden Lufttemperatur (beispielsweise $100 - 120^{\circ}$) durchgeführt.

Ausführungsbeispiel.

Eine saure Eisennitratlösung, die durch Auflösen von 900 Gramm Eisenspänen in 10 Liter verdünnter Salpetersäure ($d = 1,162$) hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur mit 1 kg in 4 Lit. Wasser gelöster Soda versetzt. Hierbei wird die Eisenlösung dunkelrot, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht. Die Rückstände vom Auflösen des technischen Eisens werden abfiltriert. Hierauf werden 10 Lit. Lösung mit 25 Lit. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt und bis zur schwach-alkalischen Reaktion mit siedender Sodalösung (1,4 kg in 22 Lit. versetzt. Nach beendeter Fällung wird 1 Minute zum Sieden erhitzt. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden einer alkalischen Reaktion gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Wasser aufgeschlämmt und bezogen auf das Eisen mit $\frac{1}{4}$ Kaliumkarbonat alkalisiert und hierauf zunächst am Wasserbad unter Rühren und dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der fertige Katalysator ist fest, dunkelbraun bis schwarz und zeigt einen glänzenden Bruch.

Der Katalysator wird vor Verwendung für die Synthese mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch 1 : 2 bei 250° und 1 at für 3 Tage vorbehandelt. Hierauf wird auf 15 at Druck und ein Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, umgeschaltet. Es entstehen bei einer Reaktionstemperatur

von 250° 150 g feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe
je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Die Lebensdauer des
Katalysators beträgt mehrere Jahre.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung gefällter Eisenkatalysatoren für die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenoxyde enthaltenden Gasen zu Kohlenwasserstoffen auf dem Wege der Mitteldrucksynthese, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Fällung verwendete Eisensalzlösung zunächst in der Kälte, jedenfalls bei unterhalb 50° liegenden Temperaturen, mit Alkalien, beispielsweise Soda, soweit versetzt, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und während der nachfolgenden Kontaktfällung, spätestens nach deren Beendigung, zum Sieden erhitzt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass der gefällte und durch Waschen von Alkali weitgehend befreite Katalysator in Wasser aufgeschlämmt und in diesem Zustand mit einer bestimmten Alkalimenge, beispielsweise $\frac{1}{8}$ bis 1% Kaliumkarbonat bezogen auf Eisen versetzt und dann zur Trockene eingedampft wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1) und 2) dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor seiner Verwendung für die Synthese mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei einem niedrigeren als dem eigentlichen Synthesedruck bei 230 bis 300°, vorzugeweise bei etwa 250°, vorbehandelt wird.

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

8. Dezember 1942

An die

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen - Holten.

Betr.: St 60 795 IVd/120 1/03.

Als Anlage übersenden wir Ihnen Durchdruck der in Sachen
der obigen Anmeldung heute dem Reichspatentamt eingereichten
neuen Beschreibung, Reinschrift der Ansprüche und Durchdruck
einer neuen Erfindernennung.

Anlagen.

Reichspatentamt

Prüfungsstelle für Klasse 120

Anwesend:

Dr. J. Schmidt als Prüfer.

Berlin, am 20. Oktober 1942.

In Sachen der Patentanmeldung St 60 795 IVd/120 (Anmelderin: Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H.) erschienen heute auf Ladung zur Anhörung für die Anmelderin Herr Dr. Pichler und Herr Patentanwalt Dr. Kalk, ausgewiesen durch Vollmacht.

Nach Durchsprache des Anmeldegegenstandes wurde unter Würdigung der Darlegungen der Eingabe vom 25. April 1942 für die Ansprüche folgende Fassung vereinbart:

1.) "Verfahren zur Herstellung gefällter Eisenkatalysatoren für die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenoxyde enthaltenden Gasen zu Kohlenwasserstoffen auf dem Wege der Mitteldrucksynthese, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Fällung verwendete Eisensalzlösung zunächst in der Kälte, jedenfalls bei unterhalb 50° liegenden Temperaturen, mit Alkalien, beispielsweise Soda, soweit versetzt, daß noch kein bleibender Niederschlag entsteht, und während der nachfolgenden Kontaktfällung, spätestens nach deren Beendigung, zum Sieden erhitzt wird.

2.) Bisheriger Anspruch 2.

3.) Bisheriger Anspruch 4. "

Frist zur Einreichung von Reinschriften der Ansprüche und Anpassung der Beschreibung unter Berücksichtigung der Entgegenhaltungen und einer neuen Erfindernennung gemäß Rücksprache: Z w e i Monate.

V. u. g.

Abschriften erhalten.

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

17. Oktober 1942

V o l l m a c h t .

Herr Patentanwalt Dr. Wolfgang K a l k , Essen, Adolf-Hitler-
str. 1, ist bevollmächtigt, uns in dem in Sachen unserer Patentan-
meldung St. 60 795 IVa/120 1/03 am Dienstag, dem 20. 10. 42, statt-
findenden Termin zu vertreten.

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

17. Oktober 1942

V o l l m a c h t .

Herr Abteilungsvorsteher Dr. Helmut P i c h l e r , Wilhelm-
Ruhr, Leubkestr. 4, ist bevollmächtigt, uns in dem in Sachen
unserer Patentanmeldung St 60 795 IVd/120 1/03 am Dienstag, dem
20.10.42, stattfindenden Termin zu vertreten.

Reichspatentamt

Berlin **EB 61**, den 24. August 1942
Gütlicher Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Offenzeichen: St 60 795 IVd/12 o 1/03

Anmelder: Adr.

In:

Studien- und Verwertungs-

Gesellschaft m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Einlagen
und Zahlungen erforderlich.

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

Eingegangen:
20. AUG. 1942
Akt-Z. *MA*

in Mülheim-Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Palatz 2

Ladung zum Termin

Auf die Eingabe vom 12. August 1942, Ihr Zeichen: -.-

In Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ist zur Anhörung
~~zur Prüfung einer Rechtsbehauptung~~ **neuer** ein Termin auf

Dienstag, den 20. Oktober 1942

Vormittags 9 Uhr

im Reichspatentamt, II. Geschoss, Zimmer 38 anberaumt worden.

Zu diesem Termin werden Sie hierdurch mit dem Bemerkten geladen,
daß auch im Falle Ihres Ausbleibens Beschlüsse gefaßt werden kann.

Anmeldung im Zimmer 28 des angegebenen Geschosses.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

J. A.

Bemmeritz

G. D. G.

Einschreiben

Regierungsinspektor

pat. 13¹
10.1941.10000

Lg.

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

Mülheim, den 12.8.1942

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 60 795 IVd/12 o 1/03

Auf die Nachricht vom 6.Juli 1942:

Wegen Abwesenheit unseres Patentanwaltes, der augenblicklich durch eine längere Reise verhindert ist, bitten wir, die für Mittwoch den 19. August d.J. anberaumte Anhörung um etwa zwei Monate verschieben zu wollen.

Besonders angenehm wäre es uns, wenn der neue Termin auf den 19. bis 20. oder 22. bis 23. Oktober d.J. festgesetzt werden könnte, da wir in einer anderen Sache am 21. Oktober 1942 vor dem Reichspatentamt zu verhandeln haben.

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

14. Juli 1942

Firma

Euhrenemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: St 6o 795 IVa/12c 1/03.

In Sachen obiger Patentmeldung hat das Reichspatentamt einen Termin zur mündlichen Verhandlung auf Mittwoch, den 19.8., vormittags 9 Uhr, festgesetzt. Fotokopie der Ladung vom 6.7.d.J. fügen wir bei.

Anlage.

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 6. Juli 1942
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Altzeichen: St 60 795 IVd/12 o 1103

Anmelder: Adr.

Vorliegende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

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

in Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Einladung zum Termin

Auf die Eingabe vom 25. April 1942, Ihr Zeichen: -.-

In Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ist zur Anhörung
~~Donnerstag~~ - ein Termin auf

Mittwoch, den 19. August 1942
vor mittags 9 Uhr

im Reichspatentamt, II. Geschöf, Zimmer 38 anberaumt worden.

Zu diesem Termin werden Sie hierdurch mit dem Bemerken geladen,
daß auch im Falle Ihres Ausbleibens Beschluß gefaßt werden kann.

Anmeldung im Zimmer 28 des angegebenen Geschöfes.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

J. A.

Bemerkung

G. D. G.

Einschreiben

Regierungsinspektor

pat. 13²
10.1941.10000

Lg.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

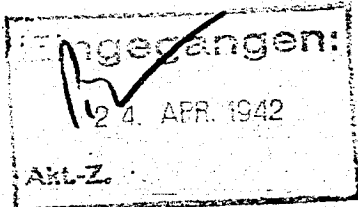
Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Moese Code

Reichsbankgirokonto Oberh.-Starkrade
Kontonummer 332/82

Postcheckkonto:
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 - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Ham/Am

den
24. April 1942

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen

Betr.: Anmeldung St 60 795 IVd/12 o

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 18. April 1942 und überreichen Ihnen in der Anlage eine vorbereitete Eingabe an das Reichspatentamt. Sollten Sie in unseren Ausführungen grössere Änderungen für notwendig halten, so bitten wir um entsprechende Nachricht.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Eingabe an das Reichspatentamt
1 Durchschrift

Mülheim-Ruhr, den 25. April 1942

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Patentanmeldung St 60 795 IVd/12 o

Auf den Prüfungsbescheid vom 8. November 1941:

Das Wesen des beanspruchten Verfahrens besteht nicht in der für den Fachmann gegebenenfalls naheliegenden Abstumpfung saurer Eisensalzlösungen, sondern vielmehr darin, dass ein ziemlich weitgehender Zusatz von Alkali (Soda) erfolgt, der zweckmässig bis zur Grenze einer beginnenden dauernden Fällung fortgesetzt wird. Es handelt sich hier also nicht um die übliche "Vornutralisierung" von sauren Salzlösungen, etwa zur Vermeidung der Korrosion nachgeschalteter Reaktionsgefässe, sondern um einen erheblich weiter gehenden Alkalizusatz, der überraschende Verbesserungen der Kontaktqualität zur Folge hat.

Durch Auflösung von Eisen mit Hilfe von Salpetersäure entsteht bei unterhalb von 50°C liegenden Temperaturen eine zunächst klare Lösung. Beim Erhitzen, vielfach auch schon durch längeres Stehen bei Zimmertemperatur zeigt diese Lösung eine Trübung, welche auf eine Ausscheidung basischer Salze und Oxyde zurückzuführen ist. Derartige Ausscheidungen lassen sich durch Filtration oder Zentrifugierung aus der Lösung nicht erfolgreich abtrennen. Ihre Anwesenheit verhindert die Herstellung von hochaktiven Eisenkontakten. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen erwies sich eine Eisensalzlösung, die nach ihrer Herstellung in der erfindungsgemässen Weise kalt soweit mit Alkali vorbehandelt war, dass noch kein bleibender Niederschlag entstand, nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch in der Hitze als sehr beständig. Diese Tatsache ist

von besonderer Bedeutung, weil hochaktive Eisenkontakte nur in der Hitze gefällt werden können. Verwendet man hierbei Eisensalzlösungen, der heute üblichen Art, so besteht die Gefahr, dass sich vorher Trübungen ausscheiden, die schlechte Kontaktaktivitäten zur Folge haben.

Aus der franz. Patentschrift 841 043 ist die erfindungsgemässe Massnahme nicht ersichtlich. Hier wird in der Hitze mit Hilfe von Ammoniak in einem Arbeitsgang das gesamte Eisen gefällt. Anschliessend wird der Niederschlag ausgewaschen und der Kontakt fertiggestellt. Es wird nicht bestritten, dass die Ausgangslösung vielleicht neutral gewesen sein mag. Ein weitgehender Zusatz von Alkalien in der Kälte und eine erst dann in der Hitze erfolgende Fällung ist jedoch weder beschrieben noch nahe gelegt.

In der franz. Patentschrift 863 473 handelt es sich um die Herstellung eines Eisen-Nickel-Aluminium-Kontaktes, bei dem die anmeldungsgemäss beanspruchte Fällungsmethode ebenfalls nicht zur Anwendung kommt. Ausserdem ist zu beachten, dass es sich hier um einen Mischkontakt handelt, der als wesentlichen Bestandteil Nickel enthält und mit den erfindungsgemässen Eisenkontakten weder in der Herstellung noch in der Anwendung verglichen werden kann.

Da eine der endgültigen Fällung vorhergehende, weitgehende Alkalibehandlung der kalten oder nur schwach erwärmten Eisensalzlösungen, die für die Kontaktherstellung Verwendung finden, aus den angezogenen Vorveröffentlichungen nicht bekannt geworden ist, weist der Anmeldungsgegenstand eine ausreichende Neuheit auf. Zur klaren Abgrenzung gegen den vorbekannten Stand der Technik soll der erste Anspruch die aus der Anlage ersichtliche Fassung erhalten.

Die Unteransprüche haben in Verbindung mit diesem Hauptanspruch ebenfalls ihre Berechtigung, weil sie sich nur auf einen in ganz spezieller Weise hergestellten Kontakt beziehen.

Sollte die Prüfungsstelle noch Bedenken hinsichtlich der Patentfähigkeit des beanspruchten Verfahrens hegen, so wird um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung gebeten, damit durch persönliche Rücksprache alle noch bestehenden Unklarheiten beseitigt werden können.

Abschliessend wird gebeten, in den am 23. Mai 1941 eingegangenen Anmeldeunterlagen folgenden Schreibfehler berichtigen zu wollen. Im Ausführungsbeispiel (vgl.S. 2, letzte Zeile) ist die Dichte der verwendeten verdünnten Salpetersäure mit $d = 1,12$ bezeichnet worden, während es in Wirklichkeit $d = 1,162$ heissen sollte.

Anlage: Neuer Hauptanspruch i.D.

Betr.: Anmeldung St 60 795 IVa/12 o

Neuer Hauptanspruch

Verfahren zur Herstellung hochwirksamer gefällter Eisenkatalysatoren von langer Lebensdauer zur Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenoxyde enthaltenden Gasgemischen auf dem Wege der Mitteldrucksynthese, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , dass die zur Fällung verwendete Eisensalzlösung zunächst in der Kälte, d.h. bei unterhalb von 50° liegenden Temperaturen, vornehmlich bei Raumtemperatur, mit Alkalien, beispielsweise Soda, soweit versetzt werden, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht und dass die Lösung während der nachfolgenden Kontaktfällung spätestens nach Beendigung derselben zum Sieden erhitzt wird.

18. April 1942

Firma
R u h r c h e m i e A.-G.
O b e r h a u s e n - H o l t e n .

Netr.: Deutsche Patentanmeldung St 60 795 IVd/120.
"Verfahren zur Herstellung von Eisen-Katalysatoren."

Zum Bescheid vom 8. November 1941 haben wir folgendes zu bemerken:

Bei der für die Gewinnung von Eisen-Katalysatoren höchster und gleichmäßiger Aktivität notwendigen Vorneutralisierung der Eisensalzlösung handelt es sich nicht nur um die Neutralisierung der freien Säure. Wie aus der Beschreibung der Anmeldung Seite 2 oben hervorgeht, soll die Eisenlösung zunächst, am besten sofort nach ihrer Herstellung, bei gewöhnlicher Temperatur soweit mit Alkali, beispielsweise Soda versetzt werden, daß gerade noch kein bleibender Niederschlag entsteht. In diesem Zustand ist aber nicht nur die freie Säure neutralisiert, sondern es ist bereits die Umsetzung eines Teiles des Eisensalzes mit dem Alkali eingetreten unter Bildung einer dunkelroten (kolloiden) Eisenlösung (s. auch S. 3, Zle. 2). So wurden nach dem Ausgangsbeispiel von 2,4 kg für die vollständige Fällung notwendiger Soda 1 kg für die sog. Vorneutralisierung verwendet.

Das Wesen der Erfindung beruht auf folgendem:

Beim Lösen von Eisen in verdünnter Salpetersäure entsteht bei Temperaturen unter 50° zunächst eine klare Lösung, die sich beim Erhitzen, aber auch schon beim Stehen bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung von basischen Salzen und Oxyden trübt. Aus einer derartigen Lösung kann kein Eisenkatalysator hoher Aktivität hergestellt werden. Die Eisenlösung kann nicht mehr Verwendung finden, da die ausgeschiedenen Salze unlöslich sind und

sich durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Lösung praktisch nicht abtrennen lassen. Wider Erwarten zeigte es sich aber eine Eisenlösung, die nach ihrer Herstellung in der Kälte soweit mit Alkali versetzt worden war, daß noch kein bleibender Niederschlag entstand, sehr beständig - sogar beim Erhitzen. Diese Erkenntnis war auch deshalb wertvoll, weil die aktivsten Eisen-Katalysatoren entsprechend dem Ausführungsbeispiel in der Hitze gefällt werden. Wurde aber vor der Fällung keine Vorneutralisierung der kalten Lösung vorgenommen, dann konnte man nicht zu Katalysatoren von stets gleich hoher Wirksamkeit gelangen. Diese Tatsache war zur Zeit der Anmeldung der französischen Patentschrift 841 043 nicht bekannt.

Das Ausführungsbeispiel der französischen Patentschrift 863 473 behandelt einen Eisen-Nickel-Aluminium-Katalysator, bei dem, wie auch aus den Daten des Beispiels hervorgeht, naturgemäß das bezüglich der Hydrierung wesentlich aktivere Nickel die Rolle des hydrierend wirkenden Metalls übernimmt. Aus diesem Grund können die Verhältnisse nicht mit denen eines Katalysators, bei welchem das Eisen die Kohlenoxydhydrierung bewerkstelligen muß, verglichen werden. Daß ein aktiver und stets reproduzierbarer Nickelkontakt in der Kälte gefällt und erst dann erhitzt werden muß, ist bereits seit langem bekannt (Brennstoff-Chem. 12, (1931) Seite 226, Zeile 43). Die Herstellungsweise reproduzierbarer ^{besonders} aktiver Eisen-Katalysatoren für die Mitteldrucksynthese wurde aber erst durch die vorliegende Erfindung geklärt.

Die Ansprüche 2 bis 4 gelten nur in Verbindung mit dem Anspruch 1.

In dem am 23. Mai 1941 eingereichten Ausführungsbeispiel ist ein Schreibfehler zu berichtigen: Seite 2, letzte Zeile soll die Dichte der Salpetersäure $D = 1,162$ und nicht $1,12$ betragen. Dies kann nötigenfalls näher belegt werden. Es geht aber schon aus der Menge der (Seite 3, Zeile 1 u. 7) zur Neutralisation und Fällung angewandten Soda hervor.

Es wird gebeten, die Anmeldung nunmehr auszulegen, sollten wider Erwarten noch Unklarheiten bestehen, dann wird um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung gebeten.

Anlage: Frz. Patentschrift 863 473

21. Januar 1942

An das
Reichspatentamt
Berlin Sⁿ 61
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 60 795 IVd/120.
"Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren."

Die zur Erledigung des patentamtlichen Bescheides vom 8. November 1941 notwendigen Besprechungen mit anderen Stellen konnten noch nicht zu Ende geführt werden. Wir bitten daher um eine Frist zur Beantwortung des oben bezeichneten Bescheides bis zum 26. April 1942. Wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten, nehmen wir an, dass uns die beantragte Frist gewährt worden ist.

Heil Hitler!

21. Januar 1942

Firma
Ruh Chemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 60 795 IVd/12o.
"Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren."

Als Anlage übersenden wir Ihnen Durchschlag eines
~~weiteren~~ Fristgesuches an das Reichspatentamt in Sachen
der oben bezeichneten Patentanmeldung.

L. H. Schmidt

Anlage

27. November 1941

L/Kz

Firma
Ruhchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 60 795 IVa/120.

Anliegend übersenden wir Ihnen Fotokopie einer
Verfügung des Reichspatentamtes vom 8. November d. Js.
Dieser Bescheid ist bis zum 25. Januar 1942 zu beant-
worten. Unterlagen für die Beantwortung werden wir
Ihnen später zur Verfügung stellen.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 8. November 1941
Gieseler Straße 97-103
Fernsprecher: 17 45 21

Offenzeichen: St-60 795 IVd/120

In

Anmelder:

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

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.

Eingegangen in:

in Mülheim/Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

20. NOV 1941

AK-Z

Ihr Zeichen:

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren", eingegangen am 24. Mai 1941.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der französischen Patentschrift 841 043 ist ein Kontakt für die Mitteldrucksynthese bekannt, der aus einer Eisennitratlösung, also offenbar einer neutralen Lösung, in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt wird. Vergleiche besonders Beispiel 2. Hier erscheint eine Vorneutralisierung ohne Bedeutung und der bekannte Katalysator muß offenbar die gleichen Wirkungen wie der in vorliegender Anmeldung beanspruchte zeitigen. Eine "Vorneutralisierung" von sauren Eisensalzlösungen führt der Sachkundige aber zwangsläufig stets beim Fällen mit Alkalilösung aus, da die Fällung ja erst nach dem Neutralisieren der freien Säure nachfolgen kann. Aus den Unterlagen und dem Anspruch 1 ist demgegenüber nicht zu entnehmen, in welcher besonderen Weise vorneutralisiert werden soll. Das Merkmal einer Erhitzung nach dem Fällen ist ebenfalls der französischen Patentschrift 863 473, Seite 3, Zeile 3 bis 6 zu entnehmen. Demnach erscheint Anspruch 1 nicht gewährbar.

Der Anspruch 2 erscheint ebenfalls nicht gewährbar, denn die Alkalisierung nach dem Auswaschen ist ebenfalls bekannt.

G. D. G.

Einschreiben

K3I. Pat. 45
10.1941.50000

bekannt. Vergleiche französische Patentschrift 841 043.

Die Trocknung des Katalysators gemäß Anspruch 3 und die Vorbehandlung mit Synthesegas gemäß Anspruch 4 ist ebenfalls aus der französischen Patentschrift 841 043 bekannt, sodaß auch die Ansprüche 3 und 4 nicht gewährbar erscheinen.

Prüfungsstelle für Klasse 12o.

J. Schmidt
J. Schmidt

Hk

J
W

Reichspatentamt

Berlin ~~SW~~ 61, den 8. November 1941
Giefenre Straße 97-103
Telefon: 17 44 91

Offenzeichen: St 60 795 IVa/120

Anmelder:

Verfälschte Angaben sind bei allen Einträgen
und Zahlungen strafbar.

Reichspatentamt 1939,
Telefonamt: St. 3 Berlin.
Postkonto: 3073 bei der Brandenburgischen Druck- und
Verlagsanstalt, Berlin.

Eingang in:

24 NOV 1941

Akt.-Z.

Studien- und Verwertungs-

Gesellschaft m. b. H.

in Mülheim/Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Ihr Zeichen:

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren", eingegangen am 24. Mai 1941.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der französischen Patentschrift 847 043 ist ein Kontakt für die Mitteldrucksynthese bekannt, der aus einer Eisennitratlösung, also offenbar einer neutralen Lösung, in der Siedehitze mit Ammoniak gefüllt wird. Vergleiche besonders Beispiel 2. Hier erscheint eine Vorneutralisierung ohne Bedeutung und der bekannte Katalysator muß offenbar die gleichen Wirkungen wie der in vorliegender Anmeldung beanspruchte zeitigen. Eine "Vorneutralisierung" von sauren Eisensalzlösungen führt der Sachkundige aber zwangsläufig stets beim Füllen mit Alkalilösung aus, da die Fällung ja erst nach dem Neutralisieren der freien Säure nachfolgen kann. Aus den Unterlagen und dem Anspruch 1 ist demgegenüber nicht zu entnehmen, in welcher besonderen Weise vorneutralisiert werden soll. Das Merkmal einer Erhitzung nach dem Füllen ist ebenfalls der französischen Patentschrift 863 473, Seite 3, Zeile 3 bis 6 zu entnehmen. Demnach erscheint Anspruch 1 nicht gewährbar.

Der Anspruch 2 erscheint ebenfalls nicht gewährbar, denn die Alkalisierung nach dem Auswaschen ist ebenfalls bekannt.

G. D. S.

Einschreiben

Kgl. Pat. 45
10.1941.50000

bekannt. Vergleiche französische Patentschrift 841 043.

Die Trocknung des Katalysators gemäß Anspruch 3 und die Vorbehandlung mit Synthesegas gemäß Anspruch 4 ist ebenfalls aus der französischen Patentschrift 841 043 bekannt, sodass auch die Ansprüche 3 und 4 nicht gewährbar erscheinen.

Prüfungsstelle für Klasse 120.


J. Schmidt

2. Dezember 1941

L/Kz.-Stud.

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Anmeldung St 60 795 IVa/120.
Ihre Zeichen Pat.Abt.X/Su.

Auf Ihr Schreiben vom 17.v.Mts. teilen wir mit, dass die näheren Angaben über die Versuche in der Beschreibung der Anmeldung, die in Ihren Händen ist, enthalten sind, und dass die einzelnen Ansprüche zusammen ein Bild darüber geben, wie wir heute bei uns die Eisenkatalysatoren am vorteilhaftesten darstellen. Ein endgültiges Urteil über die technische Bedeutung kann erst dann abgegeben werden, wenn wir ausreichende Erfahrungen über die Verwendung im Dauerbetrieb haben. Augenblicklich läuft ein Versuch mit einem Katalysator, der in der beschriebenen Weise hergestellt ist, aber noch 1% Kupfer enthält, schon seit mehreren Monaten zu unserer Zufriedenheit.

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

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

**Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.**

Mülheim - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Ihr Zeichen

L/Kz.

Ihr Schreiben vom

28. 10. 1941

Unser Zeichen

Pat. Abt. X/Su.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen

den

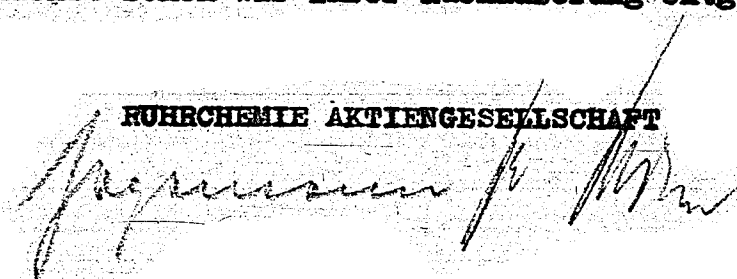
17. November 1941

**Betrifft: Anmeldung St 60 409 IVd/12o vom 22.1.1941
Anmeldung St 60 795 IVd/12o vom 23.5.1941.**

Ihren Schreiben vom 28. Oktober 1941 entnehmen wir, daß unsere Ausführungen in unserem Schreiben vom 18. Oktober 1941 offensichtlich nicht satreffend aufgefaßt sind. Da Sie es in Sachen der deutschen Anmeldung St 57 532 IVd/12o unterließen, uns überhaupt irgendwelche Kenntnis von dieser Anmeldung zu geben, glaubten wir, Sie für die Zukunft um rechtzeitige Bekanntgabe aller Anmeldungen bitten zu müssen, damit unsere Erfahrungen im großtechnischen Betrieb auch bei der Beurteilung des technischen Wertes einer Erfindung nutzbar gemacht würden. Wir waren uns natürlich aber auch schon damals darüber klar, daß eine solche Beurteilung nur dann möglich ist, wenn man über die Einzelheiten des vorliegenden Versuchsmaterials informiert ist. Wir wiederholen daher bezüglich der obengenannten Anmeldungen unsere Bitte, daß Sie uns nähere Angaben über die dort ausgeführten Versuchsarbeiten machen. Es wäre uns lieb, schon gleichzeitig Ihre Auffassung über die technische Bedeutung dieser Erfindungen kennen zu lernen. Wir werden dann auch uns eine Meinung über den Wert der Erfindungen bilden und Ihnen unsere Ansicht mitteilen.

Generell können wir Ihnen schon jetzt erklären, daß wir die Prioritätsfristen im allgemeinen nicht ausnutzen, denn es erscheint uns nicht zweckmäßig, irgendeine Vorveröffentlichung des Anmeldungsgegenstandes zu schaffen, die eine nachträgliche Einreichung der Anmeldung in den Staaten, in denen sie augenblicklich nicht getätigt werden kann, gegebenenfalls unmöglich machen würde. Es müßten also schon außergewöhnliche Gründe dafür vorliegen, wenn wir von unserem generellen Standpunkt in dieser Beziehung abweichen. Zunächst sehen wir Ihrer Rückäußerung entgegen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



28. Oktober 1941

L/Kz

Firma
Ehrchemie A.-G.
Oberhausen-Holteln

Betr.: Ihre Zeichen Pat.Abt. X/EB/Su.
Anmeldung St 60 795 IVd/120 vom 23.5.1941.

Wir bestätigen den Eingang Ihres Schreibens vom 13.d.Mts. und bitten Sie unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 18.d.Mts., das Sie in Sachen der deutschen Anmeldung St 57 532 IVd/120 an uns gerichtet haben, die technische Bedeutung des angemeldeten Verfahrens dort zu prüfen und danach Ihre Entscheidung bzgl. der Auslandsanmeldungen zu treffen.

In dem oben erwähnten Schreiben vom 18.d.Mts. teilen Sie uns nämlich mit: "..... wir glauben, als industrielles Unternehmen, gestützt auf die im grosstechnischen Betrieb gesammelten Erfahrungen, eher in der Lage zu sein, die Frage zu beurteilen, inwieweit dieser oder jener Massnahme in Zusammenhang mit der Kohlenwasserstoffsynthese technische oder wirtschaftliche Bedeutung zuzumessen ist."

Das Ergebnis Ihrer Überlegungen bitten wir uns mitzuteilen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbankgirokonto Oberh.-Starkrade
Kontonummer 332/82

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Eingegangen:

14. OKT. 1941

Akt.-Z.



Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Mülheim - Ruhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Unser Zeichen Pat.Abt. X/Kö/Su.

den

13. Oktober 1941

Zeichen und Betreff
Bitte in der Antwort wiederholen

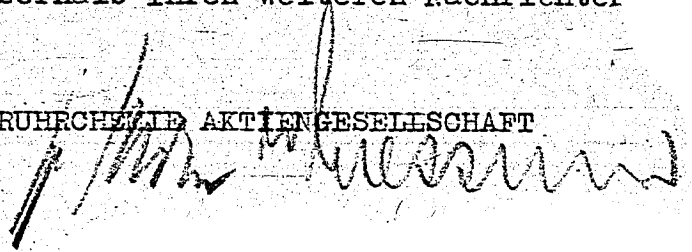
Betrifft: Anmeldung St 60 795 IVd/12o vom 23.5.1941

Ihr Schreiben vom 1. Oktober 1941.

~~Bevor wir bezüglich der oben näher bezeichneten~~
~~Patentanmeldung der Frage über die Zweckmäßigkeit der~~
~~Einreichung von Auslandsanmeldungen näher treten, bitten~~
wir zunächst noch um nähere Angaben über die technische
Bedeutung der angemeldeten Maßnahmen, da der Kostenaufwand
für Auslandsanmeldungen sich nur dann lohnen wird, wenn der
Gegenstand dieser Patentanmeldung einen erheblichen techni-
schen Fortschritt darstellt.

Wir sehen dieserhalb Ihren weiteren Nachrichten
entgegen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT



1. Oktober 1941

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: Anmeldung St 60 409 IVd/12o vom 22.1.1941
" St 60 795 IVd/12o vom 23.5.1941
Ihre Zeichen Pat. Abt. X/M8/Su.

Auf Ihr Schreiben vom 26. v. Mts., betreffend die beiden obigen Anmeldungen, teilen wir Ihnen folgendes mit:

Auf Grund der neuen Abmachungen, die von Professor Martin und Geheimrat Fischer vereinbart wurden, haben wir Ihnen die angeführten Anmeldungen bekannt gegeben. Die Bearbeitung haben wir bisher selbst vorgenommen, da in beiden Fällen ein Mitteldruckverfahren wahrscheinlich vorteilhaft und die Streitfrage um den Umfang unseres Vertrages bisher noch nicht erledigt ist. Vorsorglich teilen wir Ihnen aber mit, dass wir, falls Sie es für zweckmässig halten, mit der Tätigkeit von Auslandsanmeldungen einverstanden sind.

Rührchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holteln

Drahtwort: Rührchemie Oberhausen-Holteln
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Mülheim - Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Eingegangen:

3-0. SEP 1941

AKL-Z.

den 26. September 1941

Ihr Schreiben vom
2.7.-2.9.41

Unser Zeichen
Pat.Abt.X/Mö/Su.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betrifft: Anmeldung St 60 409 IVd/12o vom 22.1.1941
" St 60 795 IVd/12o vom 23.5.1941.

Sie übersandten uns im Erfahrungsaustausch Ihre obengenannten Anmeldungen. Wir nehmen an, daß die dort beanspruchten Maßnahmen auch im Zusammenhang mit der Normaldrucksynthese einige Bedeutung haben könnten. Infolgedessen sind wir mit Ihnen der Überzeugung, daß diese Anmeldungen in das sachliche Vertragsgebiet hineinfallen. Anmeldungen dieser Art wurden bisher durch uns bearbeitet. Wir bitten Sie um Mitteilung, welche Absichten Sie in diesem vorliegenden Falle haben. Insbesondere müßten wir uns auch darüber klar werden, ob und in welchem Umfange die Prioritätsfrist ausgenutzt werden soll.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorsitzer des Aufsichtsrats, Dr.-h. c. Gustav Koepcke, Essen;

Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Martin, Mülheim-Speldorf (Vorsitzer); Dr. Wilhelm Heckel, Bad Godesberg; Dr. Fritz Müller, Essen-Steele; Dr. Carl Schmitt, Essen; Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;

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

Wir bestätigen, dass eine Patentanmeldung der Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H. in Mülheim a.d.Ruhr vom 23.Mai 1941, betr. "Verfahren zur Herstellung von Eisen - katalysatoren" heute beim Reichspatentamt eingegangen und unter Nr. *74.60795 IV/120* registriert worden ist.

K

Reichspatentamt.

Reichspatentamt
24 MAI 1941



23. Mai 1941.

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

Anliegend übersenden wir in doppelter Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren" und beantragen, darauf für uns ein Patent zu erteilen.

Die Gebühr von RM 25,-- wird gleichzeitig an die Kasse des Reichspatentamtes eingezahlt.

Ein Antrag auf Nennung der Erfinder wird beigefügt.

Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir uns auf anliegendem Vordruck unter Benutzung des beiliegenden Freiumschlages zu bestätigen.

Deutschland
Allemagne
Germany

Dénomination de l'inventeur
Denomination of the inventor

Erfinder-Benennung

zur Patentanmeldung vom 23. Mai 1941 Aktenzeichen: betreffend:

"Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren"

Anmelder: Studien- und Verwertungsgesellschaft m. b. H., Mülheim a. d. Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Es wird - werden als Erfinder genannt: Direktor Prof. Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat, Mülheim a. d. Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2 und Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler, Mülheim a. d. Ruhr, Lembkestrasse 4
(Vor- und Zuname, Beruf, Postanschrift, bei Frauen Geburtsname und Familienstand z. B. Ehefrau, Witwe).

Nach bestem Wissen wird erklärt, daß weitere Personen an der Erfindung nicht beteiligt sind.

Das Recht auf das Patent ist durch folgende Umstände an die - den Anmelder/in (Firma) gelangt:
Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr gemacht worden. Alle in diesem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaftlich nach der Satzung uns zu.

Keine Beglaubigung erforderlich.
Pas de légalisation.
No legalization

Mülheim a. d. Ruhr den 23. Mai 1941.
Studien- und Verwertungs-G. m. b. H.
in Mülheim a. d. Ruhr
(Ort und Zeit des Anmelders).

Renonciation de l'inventeur
Renunciation of the inventor

Verzicht auf Nennung als Erfinder

Ich - Wir wünschen nach außen nicht als Erfinder bekanntgegeben zu werden.

Keine Beglaubigung erforderlich.
Pas de légalisation.
No legalization

..... den

.....

.....

(Eigenhändige Unterschrift des - der Erfinders).

Verfahren zur Herstellung von Eisenkatalysatoren.

Es ist bekannt, dass man Kohlenoxyd und Wasserstoff, vornehmlich bei erhöhtem Druck an Eisenkatalysatoren zu höheren Kohlenwasserstoffen umsetzen kann. Die Eisenkatalysatoren müssen, wenn das Verfahren technischen Wert besitzen soll, während langer Betriebszeiten eine gute Aktivität aufweisen. Sie werden zweckmässig durch Fällung aus einer Eisen-nitratlösung, beispielsweise mit Soda hergestellt. Bei diesem Vorgang können bekanntlich die verschiedenartigsten Niederschläge entstehen. Sie unterscheiden sich rein äusserlich durch ihre Farbe, die von weiss bis schwarz alle Schattierungen von gelb, braun und rot aufweisen kann, weiterhin durch die Feinheit des Korns, durch ihren Wasser-, Kohlensäuregehalt und vieles mehr. Nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen ist es aber möglich, Niederschläge zu erzeugen, die sich zur Herstellung technisch befriedigend arbeitender Katalysatoren eignen. Besonders nachträglich ist es, wenn schon vor der Fällung mit Alkali grössere Mengen an basischen Salzen oder Oxyden ausfallen. Sie führen zu Katalysatoren vermindelter Leistungsfähigkeit und können andererseits, wenn sie einmal gebildet sind, nur mehr sehr schlecht von der übrigen Lösung beispielsweise durch Filtration abgetrennt oder wieder gelöst werden.

Es wurde nun gefunden, dass man zu stets reproduzierbaren Eisenkatalysatoren höchster Aktivität und Lebensdauer gelangen kann, wenn man die zur Kontaktherstellung ver-

wendete Eisensalzlösung zunächst, am besten sofort nach ihrer Herstellung durch Auflösen von Eisen in Säure, bei gewöhnlicher Temperatur so weit mit Alkali, beispielsweise Soda, versetzt, dass gerade noch kein bleibender Niederschlag entsteht. Eine derartige Lösung kann beliebig lange aufbewahrt oder auch, was für die Fällung des Katalysators zweckmässig ist, zum Sieden erhitzt werden, ohne dass sich für die Kontaktherstellung unerwünschte Ausscheidungen bilden.

Es wurde weiterhin gefunden, dass es zur Gewinnung eines höchst aktiven Katalysators ausserdem notwendig ist, denselben während oder nach der Fällung zum Sieden zu erhitzen.

Nach dem Aufkochen wird der Eisenniederschlag in bekannter Weise abfiltriert und gewaschen. Im Falle einer nachträglichen Alkalisierung des Katalysators, welche die Synthese in Richtung einer Bildung höher siedender Produkte lenkt, muss der frisch gefällte und gewaschene Katalysator vorerst wieder in Wasser gleichmässig aufgeschlämmt werden.

Die Trocknung des Katalysators soll nicht zu schnell erfolgen, weil sonst ein Katalysator entsteht, der nicht genügende Festigkeit besitzt, um in einem technischen Apparat verwendet zu werden, ohne diesen zu verstopfen. Am besten wird die Trocknung des nach obigen Verfahren hergestellten Katalysators bei einer 100° nicht wesentlich überschreitenden Lufttemperatur (beispielsweise 100-120°) durchgeführt.

Ausführungsbeispiel.

Eine saure Eisennitratlösung, die durch Auflösen von 900 Gramm Eisenspänen in 10 Liter verdünnter Salpetersäure ($d = 1,12$) hergestellt wurde, wird bei Raumtemperatur

mit 1 kg in 4 Lit. Wasser gelöster Soda versetzt. Hierbei wird die Eisenlösung dunkelrot ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht. Die Rückstände vom Auflösen des technischen Eisens werden abfiltriert. Hierauf werden 10 Lit. Lösung mit 25 Lit. Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt und bis zur schwach alkalischen Reaktion mit siedender Sodalösung (1,4 kg in 22 Lit.) versetzt. Nach beendeter Fällung wird 1 Minute zum Sieden erhitzt. Hierauf wird der Niederschlag abfiltriert und bis zum Verschwinden einer alkalischen Reaktion gewaschen. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Wasser aufgeschlämmt und bezogen auf das Eisen mit 1/4% Kaliumkarbonat alkalisiert und hierauf zunächst am Wasserbad unter Rühren und dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Der fertige Katalysator ist fest, dunkelbraun bis schwarz und zeigt einen glänzenden Bruch.

Der Katalysator wird vor Verwendung für die Synthese mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch 1 : 2 bei 250° und 1 at durch 3 Tage vorbehandelt. Hierauf wird auf 15 at Druck und ein Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthält, umgeschaltet. Es entstehen bei einer Reaktionstemperatur von 250° 150 g feste, flüssige und Gasol-Kohlenwasserstoffe je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch. Die Lebensdauer des Katalysators beträgt mehrere Jahre.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung eines hochwirksamen durch Fällung hergestellten Eisenkatalysators von langer Lebensdauer für die Mitteldrucksynthese von Kohlenwasserstoffen aus Oxyden des Kohlenstoffs und Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Fällung verwandte Eisensalzlö-

sung zunächst in der Kälte, d.h. bei Temperaturen unterhalb 50° vorzugsweise bei Raumtemperatur mit Alkali, beispielsweise Soda vorneutralisiert wird und dass die Lösung während der Fällung, spätestens nach Beendigung der Fällung zum Sieden erhitzt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass der gefällte und durch Waschen von Alkali weitgehend befreite Katalysator in Wasser aufgeschlämmt und in diesem Zustand mit einer bestimmten Alkalimenge, beispielsweise $\frac{1}{8}$ bis 1% Kaliumkarbonat bezogen auf Eisen versetzt und dann zur Trockene eingedampft wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und oder 2.) dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator bei 100-110° nicht wesentlich überschreitenden Temperaturen getrocknet wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.), dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor seiner Verwendung für die Synthese mit Kohlenoxyd-haltigen Gasen bei einem niedrigeren als dem eigentlichen Synthesedruck bei 230 bis 300°, vorzugsweise bei etwa 250°, vorbehandelt wird.