

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.: St 56 856 IVd/12o.

In Besitze des Bescheides vom 26.8.d.J. beantragen wir
aufgrund der 2. Verordnung über ausserordentliche Massnahmen im
Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 12.5.1943, die Veröffent-
lichung der Patentschrift bis zum 22.5.1945 auszusetzen.

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS

P G/20579/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

1. V. Cohn

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

1. September 1943

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

Betr.: St 56 856 IVa/12o.

Als Anlage übersenden wir Fotokopie einer Nachricht des Reichspatentamtes vom 25.8.d.J. und Durchschlag unserer im Einvernehmen mit Ihnen abgefassten Antwort.

J. V. Cohn

Anlagen

Reichspatentamt

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

26 August 1943

Patentzeichen: St 56 856 IVd/ o

Erfinder: Adr.

Eingang: n:
30. AUG 1943
AKL-Z.

Ihr Zeichen:
Patenterteilung und der Druck der Patentschrift in /
Die ~~Befreiung~~ der oben bezeichneten Patent-
werden
anmeldung ~~zur~~ nunmehr erfolgen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o
3/2.

[Handwritten Signature]

Post 14 b (VO). .. Regierungsinsektor .. ze
2. 1943.5000

Post

Kohlsaat
bringt
Zeitgen



Gebührenpflichtige Dienstflache



Berlin SW 61

Adresszeichen und Name sind bei allen
Eingaben und Zahlungen anzugeben.

Reichsbank-Girokonto 1/159,
Postsparkonto: Nr. 2 Berlin,

Girokonto: 28173 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Studien- und Verwertungs-

gesellschaft m.b.H.

Malsheim-Buhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

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 S t 68
Gitschinerstr. 97 - 103

Betr.: St 56 856 IV8/120 1/03.

Auf Grund der am 20. Oktober d.J. stattgefundenen Be-
sprechung beim Reichspatentamt wird anliegend eine neue Seite 5
der Beschreibung eingereicht.

Anlage

Bitte sorgfältig aufbewahren!

Der Absender wird gebeten, nur den unmarkierten Teil auszufüllen

Einlieferungsschein

Gegenstand:

*) Brief

*) R.

Nachnahme:	28	Sp	Ge- wicht:	12	8
Wert oder Betrag:	2.00 2.00				
Empfänger:	Hr. Frank				
Befürmungs- ort:	Wuppertal				

Postannahme

Empfangszeitpunkt



56856

*) Erklärung der Befürmungen umseitig.

⊕ (6. 41)

C 62 Dia A 7

Die Kontraktion betrug zu Anfang 0 %, nach einem Tag 5 % und nach 5 Tagen 15 %. Eine Steigerung des Umsatzes war nur durch eine wesentliche Temperaturerhöhung erzielbar. Erst bei 290° wurde eine Kontraktion von 46% erreicht. Da bei dieser Temperatur aber bereits eine starke Neigung zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorhanden war, bleiben die Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen unbefriedigend.

3.) Ein gleicher Katalysator wurde vor der Synthese 24 Stunden lang bei 1 at und 250° mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) vorbehandelt.

Unter einer Vorbehandlung mit Synthesegas wird hier nur eine solche verstanden, bei der bis zu einer Gaskontraktion von etwa 30% gearbeitet wird.

Nach dem Umschalten auf 15 at betrug die Kontraktion sofort 55%. Der hohe Umsatz blieb durch viele Monate erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren, die aus Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bei Temperaturen von etwa 230 - 320° unter Drucken von 2 - 100 at, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der zunächst bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der anschliessend durchgeführten Synthese, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 250° vorbehandelt wurde.

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

8. Dezember 1942

An die

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten.

Betr.: St 56 856 IVd/12o 1/o3.

Als Anlage übersenden wir Ihnen Durchdruck der neuen Seite - 5 - der Beschreibung der obigen Anmeldung. Das Original haben wir heute dem Reichspatentamt eingereicht.

Anlage.

Reichspatentamt

Prüfungsstelle für Klasse 12 0

Anwesend:

Dr. J. Schmidt als Prüfer.

Berlin, am 20. Oktober 1942.

In Sachen der Patentanmeldung St 56 856 IVd/120 (Anmelderin: Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H.) erschienen heute auf Ladung zur Anhörung für die Anmelderin die Herren Dr. Pichler und Patentanwalt Dr. Kalk, ausgewiesen durch Vollmacht.

Es wurde vereinbart, zur Abgrenzung gegen die ältere Anmeldung M 144 242 IVd/120 den Anspruch unverändert zu lassen, jedoch in der Beschreibung noch schärfer zum Ausdruck zu bringen, was unter einer Vorbehandling bei Verwendung von Synthesegasen für diese verstanden werden soll. Zu diesem Zwecke soll auf Seite 5 hinter Absatz 2 eingefügt werden: "Unter einer Vorbehandling mit Synthesegas wird hier nur eine solche verstanden, bei der bis zu einer Gaskontraktion von etwa 30% gearbeitet wird".

~~Frist zur Einreichung einer neuen Seite 5:~~

~~zwei Monate.~~

V. u. g.

Dr. J. Schmidt

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 Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Picaler,
Mülheim-Ruhr, Lambkestr. 4, ist bevollmächtigt, uns in dem in
Sachen unserer Patentanmeldung St 56 856 IVd/120 1/c3 am
Dienstag, dem 20.10.d.J. stattfindenden 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 Patentanwalt Dr. Wolfgang K a l k , Essen, Adolf-
Hitlerstr. 1, ist bevollmächtigt, uns in dem in Sachen unserer
Patentanmeldung St 56 856 IVd/120 1/03 am Dienstag, dem 20.10.
1942 stattfindenden Termin zu vertreten.

**Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten**

13. Aug. 1942

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Sparkbank-Giro-Konto Kontonummer 332/82

An die
Studien- u. Verwertungsgesellschaft 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 12.8.42

Betreff: Anmeldung St 56 856 IVd/12o 1/03
" St 60 795 IVd/12o 1/03

Unter Bezugnahme auf unsere heutige fernmündliche Unterredung haben wir in Sachen der obenbezeichneten Patentanmeldungen wegen Abwesenheit von Herrn Patentanwalt Dr. Kalk ein Fristgesuch ausgefertigt, das die Zusammenlegung mit einem am 21. Oktober d.J. vor dem Reichspatentamt anstehenden ~~Beschwerdetermin beauftragt.~~

Wir bitten, diese Fristgesuche rechtzeitig nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: 2 Fristgesuche
2 Durchschriften

Studien- u. Verwertungs- Mülheim, den 12.8.1942
Gesellschaft m.b.H.

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVa/12o 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.
MÜLHEIM - RUHR
KAISER - WILHELM - PLATZ 2

14. Juli 1942

Firma

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: St 56 856 IVd/12o 1/o3
Ihre Zeichen Pat.Abt.Han/Su:

Unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 24.6.d.J. übersenden wir Ihnen anliegend Durchdruck unserer Antwort an das Reichspatentamt auf den Bescheid vom 19.5.d.J. und Fotokopie eines Bescheides des Reichspatentamtes vom 6.7.d.J. über die Festsetzung einer mündlichen Verhandlung am Mittwoch, den 19. August 1942, vormittags 9 Uhr.

Anlagen.

Reichspatentamt

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

Patenzahlen: St 56 856 IVa/12 o

Anmelder: Adr.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

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

in Mülheim-Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Einladung zum Termin

Auf die Eingabe vom 27. Juni 1942, Ihr Zeichen:

In Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ist zur Anhörung
~~zur Prüfung eines Beschlusses~~ ein Termin auf

Mittwoch, den 19. August 1942

vormittags 9 Uhr

im Reichspatentamt, II. Geschöß, 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 Geschößes.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

J. A.

Beurenitz

G. D. S.

Einschreiben

Regierungsinspektor

pat. 13¹
10.1941.10000

Lg.

29. Juni 1942

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

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/120.

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

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

Prof. Dr. Franz Fischer, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2,
Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr, Lembögestr. 6.

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

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-
forschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden. Alle in diesem In-
stitut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirtschaft-
lich nach der Satzung unserer Gesellschaft uns zu. Diese
Satzung ist am 26. Oktober 1925 in Kraft getreten.

27. Juni 1942

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

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/120.

Auf Grund des Bescheides des Reichspatentamtes vom 19. Mai d. J. wird vorgeschlagen, die letzte Zeile des Patentanspruches zur Abgrenzung gegen die Anmeldung M 144 242 IVd/120 wie folgt zu ergänzen: "von etwa 250° solange vorbehandelt wird, bis die Gaskontraktion etwa 30% erreicht hat, worauf dann die Synthese unter Druck durchgeführt wird."

Bei der am 16. Dezember 1941 beim Reichspatentamt stattgefundenen mündlichen Verhandlung wurde von einer derartigen Ergänzung Abstand genommen, weil sie nur dann Bedeutung besitzen würde, wenn die Formierung mit Synthesegas durchgeführt wird. Da aber aufgrund des Patentanspruches die Formierung mit beliebigen Kohlenoxyd enthaltenden Gasen durchgeführt werden kann, also beispielsweise auch mit Kohlenoxyd-Stickstoffgemischen, die nicht zu einer 30%-igen Kontraktion führen, kann der vorgeschlagenen Ergänzung nicht zugestimmt werden.

Eine Abgrenzung gegen die Anmeldung M 144 242 dürfte aber auch nicht erforderlich sein. Nach dieser bekanntgemachten Anmeldung soll die Synthese zunächst bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, und zwar solange, bis die Wirksamkeit der Katalysatoren vermindert ist. Eine derartige Verfahrensweise kann sich nicht auf Eisenkatalysatoren (von denen in der Anmeldung auch nicht die Rede ist) beziehen, da diese bei Atmosphärendruck technisch bedeutungslose Ausbeuten geben. Im völligen Gegensatz zu der bekanntgemachten Anmeldung M 144 242 sollen die Eisenkatalysatoren auf Grund der vorliegenden Anmeldung bei Atmosphärendruck mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen nur formiert, d. h. für die nachfolgende Synthese unter Druck aktiv gemacht werden. Hierbei treten folgende

Durchschrift

Vorgänge auf: Eine Reduktion des Eisenoxyds, die Bildung von Karbiden und ein Einbau von Kohlenstoff. Bei diesen Vorgängen entsteht Kohlensäure. Diese Kohlensäurebildung geht gegen Ende der Formierung auf einen geringen Wert zurück. Eine 30%-ige Kontraktion der Gase ist in diesem Stadium aber nur festzustellen, wenn gleichzeitig die entsprechende Menge Wasserstoff vorhanden ist. Da die Anwesenheit dieses Wasserstoffs während des Formierungsvorganges aber in den ursprünglichen Unterlagen nicht gefordert wird, kann ^{die} beim Ausführungsbeispiel angeführte 30%-ige Kontraktion auch nicht zur Abgrenzung des Patentanspruches herangezogen werden.

Kurz zusammengefasst besteht der wesentliche Unterschied zwischen der Anmeldung M 144 242 und der vorliegenden darin, dass bei dieser der Kontakt bei Atmosphärendruck leistungsfähig ^{gemacht} und dann zur Mitteldrucksynthese benutzt wird, während bei jener ein bei der Durchführung der Synthese bei Atmosphärendruck allmählich schlechter werdender Kontakt bei erhöhtem Druck weiter verwendet werden soll.

Sollte das Reichspatentamt trotz der obigen Darlegungen der Meinung sein, auf die vorgeschlagene Ergänzung des Patentanspruches nicht verzichten zu können, dann wird um Anberaumung einer neuen mündlichen Verhandlung ersucht.

Unter Rückgabe der unveränderten Anlage des Bescheides vom 19. Mai d. J. fügen wir eine neue Erfindernennung bei die auch die in dem Bescheid vom 19. 5. d. J. gewünschten Angaben enthält.

Anlage.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Drahtwort:
Ruhrchemie Oberhausen-Holten

Fernruf:
Nr. 61151

Bankkonto:
Reichsbank-Giro-Konto Nr. 82 Oberh.-Sterkredo

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

Mülheim-Euhr

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Ihre Zeichen	Ihre-Nachricht vom	Unser Zeichen	Tag
L/Kz.	12.6.42	Pat. Abt. Ham/Su.	24. Juni 1942

Betreff Patentanmeldung St. 56 856 IVd/120 - F 31.

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 12. d.M. und nahmen von der antwortseitig verlangten Ergänzung des in der mündlichen Verhandlung vom 16. Dezember 1941 versicherten Anspruchs Kenntnis. Unserer Ansicht nach sollte man sich hiermit einverstanden erklären. Wir fügen einen entsprechend formulierten neuen Patentanspruch bei.

Das zugehörige Begleitschreiben an das Reichspatentamt bitten wir dort abfassen zu wollen, da eine Stellungnahme zum 4. Absatz des Prüfungsbescheides vom 19. Mai 1942 nur dortseits möglich ist.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Neuer Patentanspruch i.D. f.d. Amt
Durchschrift für Ihre Akten.

Betrifft: Patentanmeldung St 56 856 IVd/12o.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren, die aus Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bei Temperaturen von etwa 230 bis 320° unter Drucken von 2 bis 100 at, da durch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der zunächst bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der anschließend durchgeführten Synthese, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 250° solange vorbehandelt wird, bis die Gaskontraktion etwa 30 % erreicht hat, worauf dann die Synthese unter Druck durchgeführt wird.

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

12. Juni 1942

L/Kz

Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 856 IVd/120
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

In der Anlage übersenden wir Ihnen Fotokopie eines Bescheides
des Reichspatentamtes vom 19.5.d.J. mit der Bitte um Stellungnahme
zu Absatz 3 des Bescheides.

Anlage.

14. Teln.

Eingegangen

Reichspatentamt

30. MAI 1942

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

19. Mai 1942.

Patenzzeichen: St 56 856 IVd/12 o

AKI-Z.

J. Schmidt

Anmelder:

In
Firma Studien-u. Verwertungs-

G.m.b.H.

in Mülheim-Ruhr,

Kaiser Wilhelm Platz 2.

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:

X

Auf die Eingabe vom 14. Februar 1942.

Auf Grund der weiteren Prüfung kann die Bekanntmachung der Anmeldung nach § 30 des Patentgesetzes in Aussicht gestellt werden.

Im Hinblick auf die bereits bekanntgemachte Anmeldung M 144 242 IVd/12 o, in der die Verwendung von "Katalysatoren, deren Wirksamkeit durch den Gebrauch bei der gleichen Synthese unter Atmosphärendruck vermindert ist," für die Drucksynthese beansprucht wird, wird zur Abgrenzung des Prüfungsverfahrens vorgeschlagen, die letzte Zeile des Patentanspruches wie folgt zu ergänzen: "von etwa 250° solange vorbehandelt wird, bis die Gaskondensation (etwa 30 % erreicht hat, worauf dann die Synthese unter Druck durchgeführt wird."

In der Erfindernennung ist anzugeben, ob der Anmelderin nach den Satzungen der "Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H." oder nach den des "Kaiser-Wilhelm-Institutes für Kohlenforschung" das Recht auf die Erfindung der Studien- und Verwertungsgesellschaft zusteht. Weiter ist noch das Datum des Inkrafttretens dieser Satzungen anzugeben.

Die Anmelderin wolle sich innerhalb einer Frist von **e i n e m** Monat mit den vorgeschlagenen Änderungen einverstanden erklären und die Mängel beseitigen.

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

J. Schmidt
J. Schmidt.

G.D.G.

Einschreiben

Klg/

K3I. Pat. 45.
4.1942.50000

16. Februar 1942

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

Betr.: Anmeldung St. 56 856 IVa/120.

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

Als Erfinder der unserer oben bezeichneten Patentanmeldung zugrunde liegenden Neuerung sind zu nennen

Prof. Dr. Fran Fischer, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilh.-Platz 2,
Dr. Helmut Pichler, Mülheim-Ruhr, Lerbkestr. 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an dieser Erfindung nicht beteiligt.

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.

16. Februar 1942

An die
Ruh Chemie A.-G.
Oberhausen-Holten

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

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil
Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthal-
ten, mittels Eisenkatalysatoren."

Als Anlage übersenden wir Ihnen Durchschlag un-
terer heute dem Reichspatentamt übersandten Eingabe in
Sachen der obigen Patentanmeldung. Wir haben einige kleine
Änderungen daran vorgenommen.

Anlage

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

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren.

Bei der katalytischen Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist die Verwendung von Eisenkatalysatoren, die aus geeigneten Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bekannt. Hierbei fanden bereits Reaktionstemperaturen von etwa 230 - 320° und Reaktionsdrücke von 2 - 100 at Verwendung. Die auf diese Weise erzielbaren Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen sind jedoch nur gering. Ausserdem besitzen derartige Eisenkatalysatoren keine ausreichende Lebensdauer.

Es wurde gefunden, dass man auch mit durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellten Eisenkontakten über lange Betriebszeiten hinweg gute Ausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn die Katalysatoren vor der Synthese und zwar innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates zunächst bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen Druck, der niedriger ist, als der nachfolgende Synthesedruck, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 250° vorbehandelt werden. Soll das als Synthesegas verwendete Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch weitgehendst, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muss mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in dem durch den Umsatz geforderten Verhältnis enthalten, am besten 1 CO : 1 H₂ bis 2 CO : 1 H₂ (technisches Wassergas oder kohlenoxydreiche Gase). Während eine auch nur annähernd vollständige Umsetzung eines derartigen Gasgemisches an Eisenkatalysatoren bisher nicht möglich war, ist sie nach dem vorliegenden Verfahren durch besonders lange Betriebszeiten möglich. Die technische Verwendung von Eisenkatalysatoren anstelle der teuren Kobalt- und Nickelkatalysatoren steht nun nichts mehr im Wege.

Nähere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Ausführungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel.

Als Katalysator fand ein bei Temperaturen bis etwa 300° durch thermische Zersetzung aus Eisennitrat hergestellter Eisenkontakt Verwendung. Bezogen auf seinen Eisengehalt wurde er mit 0,25% Kaliumcarbonat alkalisiert. Diesen Kontakt füllte man in gekörnter oder gepresster Form oder auch in Verbindung mit inerten Trägern in einen Kontaktapparat ein, der unter Konstanthaltung der Reaktionstemperatur eine vollständige Abführung der entstehenden Reaktionswärme ermöglichte.

Nach der Einfüllung des Kontaktes wurde zunächst mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemisch vorbehandelt, beispielsweise mit dem nachfolgend benutzten Synthesegas, das auf 3 Raumteile Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthält. Diese Vorbehandlung fand unter Atmosphärendruck bei $240 - 250^{\circ}$ statt und wurde 5 - 10 Stunden lang fortgesetzt. Danach trat infolge der zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgenden Umsetzung eine Gaskontraktion von etwa 30% ein. Bei etwa gleicher Temperatur wurde der Gasdruck nach dieser Zeit auf 15 at erhöht, wobei man je kg Kontakt-Eisengehalt stündlich etwa 400 l eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemisches zur Umsetzung brachte, das auf 3 Raumteile Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthält. Unmittelbar nach der Druckerhöhung stieg die Kontraktion auf etwa 55%. Das nach Entfernung der entstandenen Kohlenwasserstoffe verbleibende Restgas enthielt etwa 50 - 70% Kohlensäure und nur wenig Wasser.

Wenn die Temperatur langsam, d.h. wöchentlich um etwa $2 - 3^{\circ}$ gesteigert wurde, konnte der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsatz während eines halben Jahres in gleichbleibender Höhe gehalten werden. Es entstanden hierbei je Liter Synthesegas etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Hiervon siedeten etwa 75% im Bereich von $30 - 180^{\circ}$. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stieg während der erwähnten Betriebsperiode von etwa 40 auf 70%. Das auf diese Weise erhaltene Benzin stellte einen wertvollen und ausreichend klopfesten Motortreibstoff dar. Der vorhandene Olefingehalt begünstigte aber auch seine sonstige chemische Weiterverarbeitung, z.B. die Verwendung zur Herstellung synthetischer Schmieröle.

Neben den leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden noch beträchtliche Mengen von leichtverflüchtigbaren gasförmigen Kohlenwasserstoffen gewonnen, und zwar bis zu 30 g je cbm Synthesogas. Infolge ihres hohen Oefingehaltes eigneten sich diese Kohlenwasserstoffe ebenfalls gut für eine chemische Weiterverarbeitung, z.B. auf Polymerbenzin, Schmieröle oder Alkohol.-

Für die technische Durchführung der Benzinsynthese ist eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur besonders wichtig. Je niedriger die Synthesetemperatur liegt, umso grösser sind die Ausbeuten an wertvollen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und die Lebensdauer des Eisenkatalysators und desto kleiner ist die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung am Katalysator. Die Reaktion selbst verläuft stark exotherm, muss aber, wenn ein schnelles Erhitzen des Katalysators vermieden werden soll, bei möglichst gleichbleibender Temperatur durchgeführt werden. Die Abführung der positiven Reaktionswärme erfolgt technisch mit Hilfe von Druckwasser. Die im allgemeinen rohrförmig ausgebildeten Reaktionsräume sind zu diesem Zweck in Druckwasserkessel eingebaut. Da der Wasserdampfdruck bei 200° 15 at, bei 250° 40 at und wenig über 300° schon 100 at beträgt, müssen die Apparate um so druckfester, d.h. mit um so grösserer Wandstärke gebaut werden, je höher die Synthesetemperatur liegt. Eine möglichst einfache Ausgestaltung der für die technische Durchführung der Synthese notwendigen Apparate ist aber für die Wirtschaftlichkeit der Synthese von wesentlicher Bedeutung.

Um bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten zu können, muss man einen besonders aktiven Eisenkatalysator zur Verfügung haben. Späne oder Schnitzel von Gusseisen, wie sie von anderer Seite beschrieben wurden, sind hierzu nicht geeignet. Die hochaktiven Katalysatoren werden durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt und zweckmässigerweise schwach alkalisiert. Es können als Kontakte verwendet werden, die z.B. durch eine bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführte Zersetzung von Eisenverbindungen nach an sich bekannten Methoden in hochaktiver Form erhältlich sind. Die Kontakte sollen als wirksames Metall Eisen enthalten, jedoch können auch Eisensmischkatalysatoren, wie Eisen-Kupfer, Eisen-Mangan oder dergl. Verwendung finden, auch Auflockermassen oder Träger können benutzt werden. Für die Aktivität des Katalysators ist die Art seiner Vorbehandlung entscheidend. Während Kobalt- oder Nickelkatalysatoren vor der Synthese mit

Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen reduziert und damit auf eine für die Synthese geeignete Aktivität gebracht werden können, ist eine derartige Wasserstoffbehandlung für Eisenkatalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten sollen, nicht geeignet. Für die Herstellung aktiver Eisenkatalysatoren genügt eine einfache Reduktion nicht, sondern es muss Kohlenstoff in bestimmter Weise eingelagert werden. Dies gelingt durch eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen. Dieser Vorgang wurde als "Formierung" bezeichnet. Auf Grund der vorliegenden Erfindung führt die "Formierung" mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen nur dann zum Ziel, wenn sie bei Drücken durchgeführt wird, die wesentlich unter dem Synthesedruck liegen.

Aus den nachfolgenden Vergleichsangaben ist dies klar ersichtlich.

Es wurde ein aus Eisenhydroxyd hergestellter Katalysator verwendet, der außer 0,25% Kaliumcarbonat keine Zusätze enthält. Gleiche Proben dieses Katalysators wurden nach verschiedener Vorbehandlung bei 15 at und 250° mit einem Synthesegas in Betrieb genommen, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis von 3 : 2 enthält (4 Liter je 10 g Eisen und Stunde). Als Mass des Umsetzes wurde die auftretende Gas-Kontraktion gewählt. Da bei der Reaktion neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch Kohlensäure entsteht und das Synthesegas stets etwas Stickstoff enthält, beträgt die Kontraktion im günstigsten Fall etwa 55 bis 58 %.

1.) Der Katalysator wurde vor der Synthese mit Wasserstoff (4 Liter/10 g Fe/Std.) 24 Stunden lang bei 1 at und 250° vorbehandelt.

Die Kontraktion betrug nach dem Umschalten auf die Synthese 0 %. Sie stieg innerhalb von drei Tagen langsam auf einen Höchstwert von 30%, um nach einiger Zeit wieder abzufallen.

Eine Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 325° und 1 at brachte dieselben unbefriedigenden Ergebnisse, ebenso eine Wasserstoffbehandlung bei 450° und 1 at und eine solche bei 325° und 0,1 at.

2.) Ein gleicher Katalysator wurde unter den oben angegebenen Synthesebedingungen mit dem erwähnten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unmittelbar unter Druck in Betrieb genommen. Hierbei sollte der Formierungsvorgang beim Druck der Synthese vor sich gehen.

Die Kontraktion betrug zu Anfang 0 %, nach einem Tag 5 % und nach 5 Tagen 15 %. Eine Steigerung des Umsatzes war nur durch eine wesentliche Temperaturerhöhung ersielbar. Erst bei 290° wurde eine Kontraktion von 46% erreicht. Da bei dieser Temperatur aber bereits eine starke Neigung zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorhanden war, bleiben die Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen unbefriedigend.

3.) Ein gleicher Katalysator wurde vor der Synthese 24 Stunden lang bei 1 at und 250° mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) vorbehandelt.

Nach dem Umschalten auf 15 at betrug die Kontraktion sofort 55 %. Der hohe Umsatz blieb durch viele Monate erhalten.

Patentanspruch.

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren, die aus Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bei Temperaturen von etwa 230 - 320° unter Drucken von 2 - 100 at, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der zunächst bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der anschließend durchgeführten Synthese, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 250° vorbehandelt wurde.

Mülheim-Ruhr, den 11. Februar 1942

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschiner Str. 97-103

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/12 e

Auf die mündliche Verhandlung vom 16. Dezember 1941:

In der Anlage werden neue Anmeldeunterlagen eingereicht, welche dem amtsseitig als gewährbar bezeichneten Anspruch angepasst sind. Hierbei wurde auf die mit Hilfe des beanspruchten Verfahrens erzielbaren Wirkungen aufgrund der am 16. Mai 1941 vorgelegten Vergleichsversuche hingewiesen.

Die gesetzlich vorgeschriebene Erfindernennung liegt bei.

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

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

Anlage: Neue Beschreibung i.D.
Erfindernennung

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVa/12 o

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen
aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff min-
destens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels
Eisenkatalysatoren

Bei der katalytischen Herstellung von höheren Kohlen-
wasserstoffen aus ~~Gasgemischen, die mindestens ebenso viel~~
Kohlenoxyd ^{und} als Wasserstoff ~~enthalten~~, ist die Verwendung von
Eisenkatalysatoren bekannt, die aus geeigneten Eisenverbin-
dungen durch Zersetzung erhalten wurden. ^{finden bereits} Hierbei ~~finden Re-~~
~~aktionstemperaturen von etwa 230 - 320° und Reaktionsdrücke~~
~~von 2 - 100 at Verwendung. Die auf diese Weise erzielbaren~~
Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen sind jedoch nur
gering. Ausserdem besitzen derartige Eisenkatalysatoren kei-
ne ausreichende Lebensdauer.

Es wurde gefunden, dass man auch mit durch Zersetzung
von Eisenverbindungen hergestellten Eisenkontakten über lange
Betriebszeiten hinweg gute Ausbeuten an flüssigen und festen
Kohlenwasserstoffen erhält, wenn die Katalysatoren vor der
~~Synthese und zwar innerhalb oder ausserhalb des Kontaktappa-~~
~~rates zunächst bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen~~
Druck, der niedriger ist, als der nachfolgende Synthesedruck,
mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von et-
wa ~~200~~ 250° vorbehandelt werden.

Nähere Einzelheiten sind aus dem nachfolgenden Aus-
führungsbeispiel ersichtlich.

Ausführungsbeispiel

Als Katalysator fand ein bei Temperaturen bis etwa
300° durch thermische Zersetzung aus Eisennitrat hergestell-
ter Eisenkontakt Verwendung. Bezogen auf seinen Eisengehalt
wurde er mit 0,25 % Kaliumcarbonat alkalisiert. Diesen Kon-
takt füllte man in gekörnter oder gepresster Form oder auch
in Verbindung mit inerten Trägern in einen Kontaktapparat ein,
der unter Konstanthaltung der Reaktionstemperatur eine voll-
ständige Abführung der entstehenden Reaktionswärme ermöglichte.

Nach der Einfüllung des Kontaktes wurde zunächst mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gasgemisch vorbehandelt, beispielsweise mit dem nachfolgend benutzten Synthesegas, das auf 3 Raumteile Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthielt. Diese Vorbehandlung fand unter Atmosphärendruck bei 240 - 250° statt und wurde 5 - 10 Stunden lang fortgesetzt. Danach trat infolge der zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff erfolgenden Umsetzung eine Gaskontraktion von etwa 30 % ein. Bei etwa gleicher Temperatur wurde der Gasdruck nach dieser Zeit auf 15 at erhöht, wobei man je kg Kontakt-Eiseninhalt stündlich etwa 400 l eines Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemisches zur Umsetzung brachte, das auf 3 Raumteile Kohlenoxyd 2 Raumteile Wasserstoff enthielt. Unmittelbar nach der Druckerhöhung stieg die Kontraktion auf etwa 55 %. Das nach Entfernung der entstandenen Kohlenwasserstoffe verbleibende Restgas enthielt etwa 50 - 70 % Kohlensäure und nur wenig Wasser.

Wenn die Temperatur langsam, d.h. wöchentlich um etwa 2 - 3° gesteigert wurde, konnte der Kohlenoxyd-Wasserstoff-Umsatz während eines halben Jahres in gleichbleibender Höhe gehalten werden. Es entstanden hierbei je cbm Synthesegas etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe. Hiervon siedeten etwa 75 % im Bereich von 30 - 180°. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen stieg während der erwähnten Betriebsperiode von etwa 40 auf 70 %. Das auf diese Weise erhaltene Benzin stellte einen wertvollen und ausreichend klopfesten Motortreibstoff dar. Der vorhandene Olefingehalt begünstigte aber auch seine sonstige chemische Weiterverarbeitung, z.B. die Verwendung zur Herstellung synthetischer Schmieröle.

Neben den leichtsiedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen wurden noch beträchtliche Mengen von leichtverflüssigbaren Kohlenwasserstoffen (~~Essen~~^{Gasgemischen}) gewonnen, und zwar bis zu 30 g je cbm Synthesegas. Infolge seines hohen Olefingehaltes eigneten sich diese ~~Essen~~^{Kohlenwasserstoffe} ebenfalls gut für eine chemische Weiterverarbeitung, z.B. auf Polymerbenzin, Schmieröle oder Alkohol.---

Für die technische Durchführung der Benzinsynthese ist eine möglichst niedrige Reaktionstemperatur besonders wichtig:

Je niedriger die Synthesetemperatur liegt, umso größer sind die Ausbeuten an wertvollen flüssigen und festen Koh-

lenwasserstoffen und die Lebensdauer des Eisenkatalysators und desto kleiner ist die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung am Katalysator. Die Reaktion selbst verläuft stark exotherm, muss aber, wenn/^{ein} schnelles Erlahmen des Katalysators vermieden werden soll, bei möglichst gleichbleibender Temperatur durchgeführt werden. Die Abführung der positiven Reaktionswärme erfolgt technisch mit Hilfe von Druckwasser. Die im allgemeinen rohrförmig ausgebildeten Reaktionsräume sind zu diesem Zweck in Druckwasserkessel eingebaut. Da der Wasserdampfdruck bei 200° 15 at, bei 250° 40 at und wenig über 300° schon 100 at beträgt, müssen die Apparate um so druckfester, d.h. mit um so grösserer Wandstärke gebaut werden, je höher die Synthesetemperatur liegt. Eine möglichst einfache Ausgestaltung der für die technische Durchführung der Synthese notwendigen Apparate ist/^{aber} für die Wirtschaftlichkeit der Synthese von wesentlicher Bedeutung.

Um bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten zu können, muss man einen besonders aktiven Eisenkatalysator zur Verfügung haben. Für die Aktivität des Katalysators ist die Art seiner Vorbehandlung entscheidend. Während Kobalt- oder Nickelkatalysatoren vor der Synthese mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen reduziert und damit auf eine für die Synthese geeignete Aktivität gebracht werden können, ist eine derartige Wasserstoffbehandlung für Eisenkatalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten sollen, nicht geeignet. Für die Herstellung aktiver Eisenkatalysatoren genügt eine einfache Reduktion nicht, sondern es muss Kohlenstoff in bestimmter Weise eingelagert werden. Dies gelingt durch eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen. Dieser Vorgang wurde als "Formierung" bezeichnet. Auf Grund der vorliegenden Erfindung führt die "Formierung" mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen nur dann zum Ziel, wenn sie bei Drucken durchgeführt wird, die wesentlich unter dem Synthesedruck liegen.

Aus den nachfolgenden Vergleichsangaben ist dies klar ersichtlich.

Es wurde ein aus Eisenhydroxyd hergestellter Katalysator verwendet, der ausser 0,25 % Kaliumcarbonat keine Zusätze enthielt. Gleiche Proben dieses Katalysators wurden nach verschiedener Vorbehandlung bei 15 at und 250° mit einem Synthesegas in Betrieb genommen, das Kohlenoxyd und Wasserstoff in Verhältnis von 3 : 2 enthielt (4 Liter je 10 g Eisen und

Stunde). Als Maß des Umsatzes wurde die auftretende Gas-Kontraktion gewählt. Da bei der Reaktion neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen auch Kohlenwasserstoffe entstehen, trägt die Kontraktion im günstigsten Fall etwa 55 bis 58 %.

1.) Der Katalysator wurde vor der Synthese mit Wasserstoff (4 Liter / 10 g Fe / Std.) 24 Stunden lang bei 1 at und 250° vorbehandelt.

Die Kontraktion betrug nach dem Umschalten auf die Synthese 0 %. Sie stieg innerhalb von drei Tagen langsam auf einen Höchstwert von 30 %, um nach einiger Zeit wieder abzufallen.

Eine Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 325° und 1 at brachte dieselben unbefriedigenden Ergebnisse, ebenso eine Wasserstoffbehandlung bei 450° und 1 at und eine solche bei 325° und 0,1 at.

2.) Ein gleicher Katalysator wurde unter den oben angegebenen Synthesebedingungen mit dem erwähnten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch unmittelbar unter Druck in Betrieb genommen. Hierbei sollte der Formierungsvorgang beim Druck der Synthese vor sich gehen.

Die Kontraktion betrug zu Anfang 0 %, nach einem Tag 5 % und nach 5 Tagen 15 %. Eine Steigerung des Umsatzes war nur durch eine wesentliche Temperaturerhöhung erzielbar. Erst bei 290° wurde eine Kontraktion von 46 % erreicht. Da bei dieser Temperatur aber bereits eine starke Neigung zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorhanden war, bleiben die Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen unbefriedigend.

3.) Ein gleicher Katalysator wurde vor der Synthese 24 Stunden lang bei 1 at und 250° mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) vorbehandelt.

Nach dem Umschalten auf 15 at betrug die Kontraktion sofort 55 %. Der hohe Umsatz blieb durch viele Monate erhalten.

Wurde die Vorbehandlung des Eisenkatalysators bei 0,1 at durchgeführt, dann konnte die Synthesetemperatur bei vollem Umsatz sogar auf 230° gesenkt werden.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren, die aus Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten wurden, bei Temperaturen von etwa 230° - 320° unter Drücken von 2 - 100 at, da durch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der zunächst bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der anschliessend durchgeführten Synthese, mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Temperaturen von etwa 250° vorbehandelt wurde.

STUDIEN- UND VERWERTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.

Reichspatentamt
Prüfungsstelle für Kl. 12 o
Anwesend:
RR.Dr.J.Schmidt als Prüfer
und Dr.Steil.

Berlin, den 16.Dezember 1941

In Sachen der Patentanmeldung
St 56 856 Ivd/12 o

Anmelder: Studien- und Verwertungs G.m.b.H..
erschieden heute auf Ladung zur Anhörung
Herr Patentanwalt Dr.W.Kalk,
ausgewiesen durch Vollmacht, und
Herr Dr.H.Pichler.

Zur Abgrenzung gegen die ältere Anmeldung
der Anmelderin St 56 470 Ivd/12 o beschränkten ~~si~~
die Vertreter der Anmelderin den Anmeldegegenstand
auf die Durchführung der Synthese mittels Eisenkataly-
satoren, die aus Eisenverbindungen durch Zersetzung
erhalten wurden.

Für den Patentanspruch wurde unter Streichung
der Ansprüche 2 und 3 folgende Fassung vereinbart:

" Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlen-
~~wasserstoffen aus Gasgemischen, die auf einen~~
Teil Wasserstoff mindestens einen Teil Kohlen-
oxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren, die
aus Eisenverbindungen durch Zersetzung erhalten
wurden, bei Temperaturen von etwa 230 - 320°
unter Drucken von 2 - 100 at, dadurch gekenn-
zeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird,
der zunächst bei gewöhnlichem Druck oder einem
anderen Druck, der niedriger ist als der Druck
bei der anschließend durchgeführten Synthese
mit einem Kohlenoxyd enthaltenden Gas bei Tempe-
raturen von etwa 250° vorbehandelt wurde. "

Die Beschreibung soll dem Anspruch unter Erläuterung
der erzielten Wirkungen (vergl. besonders Punkt 1 - 3
der Vergleichsversuche der Eingabe vom 16.Mai 1941)
angepaßt werden. Die Ausführungen zu der bisherigen
Zeichnung dienen nicht der Erläuterung des Patentbegehrens
und sind daher ebenso wie die Zeichnung nicht in die
Unterlagen mitaufzunehmen.

Frist: z w e i Monate.

Abschrift erhalten:
Dr.J.Schmidt v. u. g.

Dr.Steil

13. Dezember 1941.

V o l l m a c h t .

Wir bevollmächtigen hiermit die Herren
Patentanwalt Dr. Wolfgang K a l k, Essen, und
Abteilungsleiter Dr. Helmut P i c h l e r, Mülheim-Ruhr,
uns in der in Sachen unserer Patentanmeldung
St 56 856 IVd/21 o am 16. Dezember 1941, vormittags
10 Uhr, im Reichspatentamt stattfindenden mündlichen
Verhandlung zu vertreten.

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

9. Dezember 1941

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten

Betr.: St 56 856 IVd/120

"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

Unter Bezug auf unsere heutige telefonische
Unterredung übersenden wir Ihnen anliegend Abschrift
unserer Eingabe an das Reichspatentamt vom 23. Februar
1938.

Anlage

27. November 1941

L/Kz

Firma
Ruhrochemie A.-G.
Oberhausen-Holtten

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 856 IVd/12o.

In der Anlage übersenden wir Fotokopie eines Schreibens des Reichspatentamtes vom 20. November 1941. Daraus ist ersichtlich, dass eine mündliche Verhandlung auf Dienstag, den 16. Dezember 1941, vormittags 10 Uhr, im Reichspatentamt anberaumt worden ist. Wir bitten Sie, sich wegen der Vertretung bei dieser Verhandlung mit uns ins Benehmen zu setzen.

Anlage

21. Mai 1941.

An
die Ruhrchemie Aktien-Gesellschaft
O b e r h a u s e n - H o l t e n .

Betr.: Ihr Zeichen Pat.-Abt. Ham/Am
Anmeldung St 56 856 IVd/12o (Eisen II).

Auf Ihr Schreiben vom 19. d.M. teilen wir Ihnen - entsprechend dem schon zwischen den Herren Dr. H a m p e l und Dr. P i c h l e r geführten Telefongespräch - mit, daß sich die in Patentanspruch I angegebene Temperatur "von etwa 240 bis 250°" auf die Vorbehandlung des Katalysators bezieht, während Seite 3, Absatz 6 der zugehörigen Eingabe die Synthese behandelt. Die beiden Vorgänge können, wie auch aus Anspruch I hervorgeht, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. ~~Dem Einsicht des Vorprüfers, die in der ursprünglichen Beschreibung als Beispiel angegebene Vorbehandlungstemperatur~~ "von etwa 240 bis 250°" in den Hauptanspruch zu übernehmen, wurde stattgegeben, um gegen die französische Patentschrift 512 290, nach welcher Eisen-Katalysatoren bei Temperaturen oberhalb 300° reduziert werden, abzugrenzen (die Beispiele dieses Patentbesitzes beziehen sich auf Temperaturen oberhalb 400° und auf eine Reduktion mit Wasserstoff, welche für unser Verfahren allerdings ohne Wirkung ist). Dem Patentamt stimmten wir in der Annahme zu, daß eine Vorbehandlung mit kohlenoxydhaltigen Gasen bei beispielsweise 270° und unserem Verfahren entsprechenden Druckverhältnissen auch durch unseren neuen Patentanspruch I geschützt wird.

Sollten Sie diese Meinung nicht teilen oder eine andere Abfassung des Anspruchs I für zweckmäßiger halten, dann bitten wir Sie, uns diesen mitteilen zu wollen. Wir würden in diesem Fall eine mündliche Verhandlung beim Patentamt vorschlagen.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

Reichsbank-Girokonto Nr. 82 Oberh.-Starkrade

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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

Eingegangen:

20. MAI 1941

Akt-Z.

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

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

Unser Zeichen Pat.-Abt. Ham/Am den 19. Mai 1941

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Anmeldung St 56 856 IVd/12 o (Eisen II).

Wir erhielten Ihr Schreiben vom 16.d.M. und haben die uns übersandten Durchschriften der Ihrerseits beabsichtigten Eingabe an das Reichspatentamt einer Durchsicht unterzogen. Uns fällt auf, dass im Anspruch 1 ein Temperaturgebiet von 240 - 250° angegeben wird, während Sie auf S. 3 (Absatz 6) der zugehörigen Eingabe von "250° und darunter" sprechen. Aus dieser nicht völligen Übereinstimmung zwischen Eingabe und Patentanspruch können vielleicht Schwierigkeiten bei der späteren Auslegung des Schutzzumfanges entstehen und wir empfehlen die Frage der Temperaturgrenzen nochmals überprüfen zu wollen. Im übrigen sind wir mit Ihren Ausführungen einverstanden.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

16. Mai 1941

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

Betr.: Deutsche Anmeldung St 56 856 IVd/120.(Eisen II).

Anbei übersenden wir Ihnen die vom Reichspatentamt mit Bescheid vom 1. Oktober 1940 geforderten neuen Unterlagen der obigen Anmeldung, sowie ein Begleitschreiben, welches Erläuterungen des durch die vorliegende Erfindung gebrachten technischen Fortschritts bringt.

Da wir den Schriftsatz umgehend an das Reichspatentamt einreichen müssen, bitten wir Sie, Ihr Einverständnis bzw. Ihre Abänderungsvorschläge uns wenn möglich bis Montag, dem 19. d. Mts., telefonisch durchgeben zu wollen.

Anlagen

"Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf ein Teil Wasserstoff mindestens ein Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren."

Die Erfindung bezieht sich auf an sich bekannte, in den verschiedensten Ausführungsformen schon vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf ein Teil Wasserstoff mindestens ein Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren bei Temperaturen von etwa 230 bis 320° unter Drucken von 2 bis 100 at.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, bei solchen Verfahren Katalysatoren zu verwenden, die zunächst innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der Synthese, mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas bei Temperaturen von etwa 240 bis 250° vorbehandelt wurden.

Befolgt man diesen Vorschlag der Erfindung, so erhält man bei der Synthese unter den angegebenen Arbeitsbedingungen überraschend hohe Ausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen.

Führt man beispielsweise die Vorbehandlung bei 1 at durch, beispielsweise bei 250°, dann dauert diese Vorbehandlung etwa 5 Stunden. Schaltet man nach dieser Vorbehandlung auf Druck, beispielsweise auf 15 at um, dann erhält man direkt maximalen Umsatz an den gewünschten Kohlenwasserstoffen. Beginnt man jedoch sofort bei 15 at zu arbeiten, dann ist sogar nach mehreren Wochen ein befriedigender Umsatz nicht zu erreichen.

Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine besondere Art des Arbeitens mit einem wie oben angegebenen vorbehandelten Katalysator im Rahmen eines der eingangs erwähnten Verfahren. Dieser Vorschlag besteht in der Massnahme, nach der Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 230°

beginnen zu lassen und die Temperatur mit der Katalysator-Benutzungsdauer langsam so weit zu steigern, dass die Höhe des Kohlenoxydumsatzes möglichst konstant bleibt.

Verfährt man in dieser Weise, so erhält man ohne Katalysatorwechsel während aussergewöhnlich langer ^{mit}unterbrochener Betriebsdauer - beispielsweise während eines halben Jahres und mehr - über Eisen- oder Eisenmischkatalysatoren optimale Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen, wie es beispielsweise an Hand der Zeichnung erläutert sei:

In der Richtung der Abzisse sind die Arbeitstemperaturen angegeben, in der Richtung der Ordinate die Drucke. Die Gerade a gibt für verschiedene Arbeitsdrücke die untere Temperaturgrenze an, bei welcher mit befriedigendem Umsatz die Kohlenwasserstoffsynthese durchgeführt werden kann. Die Gerade a zeigt, dass die bei Beginn des Prozesses anzuwendende Arbeitstemperatur um so höher gewählt werden muss, je höher der gewählte Druck ist. Die Gerade b zeigt die obere Temperaturgrenze an, bei welcher noch unter vornehmlicher Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden kann. Sie liegt bei Drucken von 10 bis 90 at bei etwa 310° C. Bei höheren Temperaturen beginnen andere Reaktionen, wie die Bildung gasförmiger und sauerstoffhaltiger Produkte, allmählich in den Vordergrund ^{zu} treten. Das innere schraffierte Feld der Abbildung zeigt die physikalischen Bedingungen, unter welchen bei Verwendung aktiver Eisenkatalysatoren und von kohlenoxydreichen Synthesegas optimale Ergebnisse erzielt werden. Arbeitet man beispielsweise bei 10 at, dann wird bei Punkt 1 (230 bis 235°) bereits ein teilweiser Umsatz im gewünschten Sinn erreicht. Erhöht man die Temperatur bis Punkt 2 (in diesem Fall annähernd 240°), dann werden maximale Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten, und zwar je nach der durchgesetzten Gasmenge 100 bis 130 g je cbm Synthesegas. Das Endgas besteht dann zum grössten Teil aus Kohlensäure, evtl. vorhandenen inerten Bestandteilen und nebenher gebildetem Gasol und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ferner entsteht auch festes Paraffin und je cbm Gas einige Gramm Wasser. Will man nun den Prozess während langer Betriebsperioden in Gang halten, dann muss zur Konstanthaltung des Umsatzes die Arbeitstemperatur allmählich erhöht werden, etwa um 2 - 3° je Woche. Von Punkt 2 bis Punkt 3 stehen nun fast 60° zur Verfügung, was einer Betriebsdauer von einem halben Jahr entspricht. Fordert man nicht opti-

malen, d.h. nicht fast vollständigen Umsatz des Kohlenoxyds, dann kann man die Temperatur noch einige Zeit bis etwa 305 bis 310° steigern. Bei etwa 30 at liegt die untere optimale Temperaturgrenze bei Verwendung des oben beschriebenen Kontaktes und Gasgemisches bei 250 bis 255° (Punkt 6 der Abbildung). Man hat bis Punkt 7 etwa 47° oder ungefähr 5 Monate Betriebsdauer zur Verfügung.

Das Zusammenrücken der Geraden a und b bzw. a' und b' bei höheren Arbeitsdrucken zeigt, dass mit steigendem Druck die möglichen Betriebsperioden immer kürzer werden, da der notwendige Anstieg der Temperatur mit der Zeit bei den verschiedenen Drucken der gleiche bleibt.

Die Abbildung zeigt, dass Drucke oberhalb 100 at für das Verfahren nicht mehr in Frage kommen und dass die Wirtschaftlichkeit bei Drucken oberhalb 50 at schnell absinkt. Aus der Abbildung ist schliesslich auch zu ersehen, dass bei Atmosphärendruck oder schwach erhöhtem Druck keine wirtschaftlichen Ausbeuten erzielt werden können. Die optimalen Bedingungen liegen bei 5 bis 50 at.

Die Erzielung maximaler Ausbeuten kann erfindungsgemäss noch dadurch gesichert werden, dass man die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum etwa entsprechend der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht. Hat man beispielsweise für einen Katalysator bei einem Arbeitsdruck von 15 at als optimale Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum 50 Sekunden ermittelt, dann benötigt man zur Erzielung ungefähr des gleichen Kohlenoxydumsatzes bei 30 at 100 Sekunden.

Ausführungsbeispiel.

Als Kontakt wird ein durch thermische Zersetzung (bei Temperaturen bis etwa 300°) aus Eisennitrat hergestellter Kontakt, der mit 1/4 % Kaliumkarbonat (bezogen auf Eisen) alkalisiert wurde, verwendet. Dieser Kontakt wird in gekörnter oder gepresster Form oder auch auf inerten Trägern in einen geeigneten Kontaktapparat gefüllt. Dieser muss vollständige Ableitung der Reaktionswärme und Konstanthaltung der Temperatur gewährleisten. Zunächst wird mit einem Kohlenoxyd enthaltendem Gas, beispielsweise dem Synthesegas ($3 \text{ CO} : 2 \text{ H}_2$) selbst, bei Atmosphärendruck und 240 bis 250° durch 5 - 10 Stunden vorbehandelt. Nach dieser Zeit tritt infolge von Umsetzungen zwischen Kohlenoxyd und Wasser-

stoff eine Kontraktion der Gase von etwa 30 % ein. Nun wird, beispielsweise bei etwa gleicher Temperatur, auf 15 at Druck umgestellt und je kg im Kontakt vorhandenes Eisen etwa 400 Liter je Stunde Kohlenoxydwasserstoffgemisch im Verhältnis 3 : 2 zur Umsetzung gebracht. Die Kontraktion steigt sofort nach der Umstellung auf etwa 55 %. Das Endgas enthält etwa 50 bis 70 % Kohlensäure, während Wasser kaum gebildet wird. Wird nun die Temperatur wöchentlich um 2 bis 3 ° gesteigert, dann kann der Umsatz während eines halben Jahres konstant gehalten werden. Es entstehen etwa 110 g flüssige Kohlenwasserstoffe je cbm Synthesegas. Rund 75 % hiervon siedeln im Bereich von 30 bis 180 °. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigert sich während der Betriebsperiode von etwa 40 auf 70 %. Das so erhaltene Benzin stellt einen klopfesten Motortreibstoff dar.

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

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

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

Erläuternd sei noch folgendes bemerkt:

Zur Durchführung des Verfahrens sind hochaktive Eisenkatalysatoren erforderlich, Späne oder Schnitzel von Gusseisen, wie sie von anderer Seite beschrieben wurden, sind hierzu nicht geeignet. Die hochaktiven Katalysatoren werden zweckmässigerweise durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt und schwach alkalisiert. Es können also Kontakte verwendet werden, die z.B. durch eine bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführte Zersetzung von Eisen-

verbindungen nach an sich bekannten Methoden in hochaktiver Form erhältlich sind. Die Kontakte sollen als wirksames Metall Eisen enthalten, jedoch können auch Eisenmischkatalysatoren, wie Eisen-Kupfer, Eisen-Mangan oder dergl. Verwendung finden, auch Auflockerungsmassen oder Träger können benutzt werden.

Soll das Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch weitgehendst, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muss mit Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in dem durch die oben genannte Gleichung geforderten Verhältnis enthalten, also am besten $1 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$ bis $2 \text{ CO} : 3 \text{ H}_2$ (technisches Wassergas oder Kohlenoxydreichere Gase). Während die vollständige Umsetzung eines derartigen Gasgemisches, wie bereits erwähnt, bei gewöhnlichem Druck nicht möglich war, hat sich gezeigt, dass bei erhöhtem Druck die Umsetzung praktisch quantitativ durchgeführt werden kann.

Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen aus Gasgemischen, die auf ein Teil Wasserstoff mindestens ein Teil Kohlenoxyd enthalten, mittels Eisenkatalysatoren bei Temperaturen von etwa 230 bis 320° unter Drucken von 2 bis 100 at, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird, der zunächst innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck bei der Synthese, mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas bei Temperaturen von etwa 240 bis 250° vorbehandelt wurde.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzung bei einer Temperatur von etwa 230° beginnt und die Temperatur mit der Katalysatorbenutzungsdauer langsam so weit steigert, dass die Höhe des Kohlenoxydumsatzes möglichst konstant bleibt.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.) dadurch gekennzeichnet, dass die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum etwa entsprechend der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.

16. Mai 1941

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 856 IVd/120.

Zum Bescheid vom 1. Oktober 1940 werden einige die fortschrittliche neue Wirkung des Verfahrens betreffende Angaben gefordert. Hierzu ist folgendes zu sagen:

Für die technische Durchführung des Syntheseverfahrens ist es von besonderer Wichtigkeit, bei möglichst niedrigen Reaktionstemperaturen arbeiten zu können, und zwar vor allem aus folgenden Gründen:

1.) Je niedriger die Reaktionstemperatur ist, desto grösser sind die Ausbeuten an wertvollen flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen und die Lebensdauer des Eisenkatalysators und desto kleiner ist die Gefahr einer Kohlenstoffabscheidung am Katalysator.

2.) Die Reaktion verläuft stark exotherm und muss aber, wenn ein schnelles Erlahmen des Katalysators vermieden werden soll, bei genau definierten Temperaturen durchgeführt werden. Die Abführung der positiven Reaktionswärme erfolgt technisch mit Druckwasser. Die Reaktionsräume (im allgemeinen Rohre) sind zu diesem Zweck in Druckwasserkessel auf bestimmte Weise eingebaut. Da der Wasserdampfdruck bei 200° 15 at, bei 250° 40 at und wenig über 300° schon 100 at beträgt, müssen die Apparate um so druckfester, d.h. mit um so grösserer Wandstärke gebaut werden, je höher die Arbeitstemperatur ist. Eine möglichst einfache Ausführung der für die technische Durchführung der Synthese notwendigen Apparate ist aber für die Wirtschaftlichkeit der Synthese von wesentlicher Bedeutung.

Um bei niedriger Temperatur arbeiten zu können, ist es notwendig, einen besonders aktiven Eisenkatalysator zur Verfügung zu haben. Für die Aktivität des Katalysators ist aber, wie gefunden wurde, die Art seiner Vorbehandlung entscheidend. Während Kobalt- oder Nickelkatalysatoren vor der Synthese mit Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen reduziert und damit auf eine für die Synthese

geeignete Aktivität gebracht werden können, ist eine derartige Wasserstoffbehandlung für Eisenkatalysatoren, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten sollen, nicht geeignet. Für die Herstellung aktiver Eisenkatalysatoren genügt eine einfache Reduktion nicht, sondern es muss Kohlenstoff in bestimmter Weise eingelagert werden. Dies gelingt, durch eine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen. Dieser Vorgang wurde als "Formierung" bezeichnet. Auf Grund der vorliegenden Erfindung führt die "Formierung" mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen aber nur dann zum Ziel, wenn sie bei Drucken durchgeführt wird, die wesentlich unter dem Synthesedruck liegen.

Aus den folgenden, vom Reichspatentamt geforderten Vergleichsangaben, ist dies klar zu ersehen:

Es wurde ein aus Eisenhydroxyd hergestellter Katalysator verwendet, der ausser $\frac{1}{4}$ % Kaliumkarbonat keine Zusätze enthielt. Gleiche Proben dieses Katalysators wurden nach verschiedener Vorbehandlung bei 15 at mit einem Synthesegas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 3 : 2 enthielt (4 Liter je 10 g Eisen und Stunde), bei 250° in Betrieb genommen. Als Mass des Umsatzes wurde die Kontraktion bestimmt. (Da bei der Reaktion neben flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen Kohlensäure entsteht, beträgt die Kontraktion im günstigsten Fall etwa 55 bis 58 %).

1.) Der Katalysator wurde vor der Synthese mit Wasserstoff (4 Liter / 10 g Fe / Std) durch 24 Stunden bei 1 at und 250° vorbehandelt.

Die Kontraktion betrug nach dem Umschalten auf die Synthese 0 %. Sie stieg innerhalb von drei Tagen langsam auf einen Höchstwert von 30 %, um nach einiger Zeit wieder abzufallen.

Eine Vorbehandlung mit Wasserstoff bei 325° und 1 at brachte dieselben unbefriedigenden Ergebnisse, ebenso eine Wasserstoffbehandlung bei 450° und 1 at und eine solche bei 325° und $\frac{1}{10}$ at.

2.) Der selbe Katalysator wurde unter den oben angegebenen Synthesebedingungen mit dem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch direkt unter Druck in Betrieb genommen. Der Formierungsvorgang sollte hier bei dem Druck der Synthese vor sich gehen.

Die Kontraktion betrug zu Anfang 0 %, nach einem Tag 5 % und nach 5 Tagen 15 %. Eine Steigerung des Umsatzes war nur bei

einer wesentlichen Temperatursteigerung zu erreichen. Erst bei 290° wurde eine Kontraktion von 46 % erreicht. Da bei dieser Temperatur aber bereits eine starke Tendenz zur Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe vorhanden war, blieben die Ausbeuten an höheren Kohlenwasserstoffen unbefriedigend.

3.) Derselbe Katalysator wurde vor der Synthese durch 24 Stunden bei 1 at und 250° mit Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 3 : 2$) vorbehandelt.

Nach dem Umschalten auf 15 at betrug die Kontraktion sofort 55 %. Der hohe Umsatz blieb durch viele Monate erhalten.

4.) Wird eine der Ziffer 3.) entsprechende Vorbehandlung des Eisenkatalysators bei 1/10 at durchgeführt, dann kann die Synthesetemperatur bei vollem Umsatz auf 230° gesenkt werden.

Die Synthese an Eisenkatalysatoren führt - wie die obigen Angaben zeigen - nur dann bei niedrigen Reaktionstemperaturen zu einem hohen Umsatz des Synthesegases, wenn die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei gewöhnlichem Druck oder einem anderen Druck, der niedriger ist als der Druck der Synthese, durchgeführt wird. Eine Wasserstoffbehandlung unter gewöhnlichem Druck (frz. Patentschrift 812 290) wie auch eine Behandlung mit Kohlenoxydhaltigem Gas unter Synthesedruck führt nicht zum Ziele.

Beim Erfindungsgemässen Arbeiten mit kohlenoxydhaltigen Gasen bei zwei verschiedenen Drucken konnten bei 250° und darunter Ausbeuten an festen, flüssigen und Gasolkohlenwasserstoffen von 150 g und mehr je nebem Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch erhalten werden. Damit konnte erstmalig an eine grosstechnische Durchführung der Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren gedacht werden.

Die obigen Darlegungen dürften den durch die vorliegende Anmeldung gebrachten technischen Fortschritt hinreichend kennzeichnen, auch gegenüber Zeitschr. für angew. Chem. Band 43 (1930) Seite 436 und 439.

Die Anmelderin erklärt sich mit der von Seite des Reichspatentamtes vorgeschlagenen Neufassung der Ansprüche einverstanden. Es wurde lediglich der Anspruch 1.) eingangs vor "230 bis 320°" das Wort "etwa" eingeschaltet.

Wunschgemäss werden neue zusammenhängende Unterlagen eingereicht, wobei der Gegenstand des Anspruchs 3.) im letzten Absatz vor dem Ausführungsbeispiel näher erläutert wird.

14. 5. 1941

L/He.

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 56 856 IVd/12 o
"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff".

Unter Bezug auf die letzte Fristbewilligung bis zum
12. Mai d.J. teilen wir höflich mit, daß es uns wegen Abwe-
senheit des Sachbearbeiters erst möglich sein wird, die Ant-
wort auf den Bescheid vom 1. Oktober 1940 am 20. d.M. einzu-
reichen. Wir bitten, die Einreichung zu diesem Zeitpunkt
noch als rechtzeitig zu betrachten.

Heil Hitler!

F

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

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

Berlin, den 8. 2. 1941

Betr.: Akt.Z. St 56 856 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.

Freif. 12. 5. 1941

Reichspatentamt
Präsident für II. 120
3. 4.
Bernwig
Regierungsinspektor

5.2.41

L/Kz. - Stud.

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Holten.

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

4. Februar 1941

Einschreiben:

E/Kz.- Stud.

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 56 856 IVa/120.

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

Auf Ihr Schreiben vom 25.1.d.Js. teilen wir folgendes mit:
Infolge Einberufung zur Wehrmacht und Ausfall durch Erkrankung
hat sich das Personal im Büro unseres Patentbearbeiters sehr ver-
mindert, so dass es uns nicht möglich ist, den Bescheid des Reichs-
patentamtes vom 1. Oktober 1940 innerhalb der in der Verfügung vom
25.v.Mts. genannten Frist zu beantworten. Wir bitten daher um Ver-
längerung der Frist bis zum 12. Mai 1941. Ihr Einverständnis bit-
ten wir uns auf beigefügtem Formular zu bestätigen. Freiumschlag
liegt bei.

Anlage

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 25. Januar 1941
Gitschiner Straße 97-103
Fernsprecher: 17 48 21

Uffenzzeichen: St 56 856 Iva/12 o

In

Anmelder: -.-

Studien- und Verwertungs

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Eingegangen:

G.m.b.H.

30. JAN. 1941

Mülheim-Ruhr

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

Alt-Z.

Ihr Zeichen: -.-

Der Bescheid vom 1. Oktober 1940 ist nunmehr binnen

eines ~~Besten~~ Monat zu erledigen. Die Frist beginnt mit der
Zustellung. Nach Ablauf der Frist wird über die Anmeldung Beschlusß ge-
faßt werden. Soll die Anmeldung nicht weiter verfolgt werden, so ist
eine Erklärung darüber erwünscht, daß sie zurückgenommen wird.

G. D. G.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

Patentabteilung

Einschreiben

3. u.

Pat. 8 b

10.1940.10000

Berrenberg
Regierungsinspektor

7. Januar 1941

L/Kz

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen - Holten

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

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

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

12. Dezember 1940

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

Betr.: Deutsche Anmeldung St 56 856 IVa/12 o.

"Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasser-
stoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

Infolge sehr starker Inanspruchnahme kommen wir nicht dazu,
den Bescheid des Reichspatentamtes vom 1. Oktober d. Js., hier ein-
gegangen am 12. Oktober d. Js., innerhalb der gestellten Frist bis
zum 12. Januar 1941 zu beantworten. Wir bitten daher, die Frist
für die Beantwortung um einen Monat bis zum 12. Februar 1941 zu
verlängern. Wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten, nehmen
wir an, dass die Fristverlängerung genehmigt ist.

6. Dezember 1940

Firma
Ruhrchemie A.-G.
Oberhausen-Höltten

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

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

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

Anlagen

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 1. Oktober 1940
Giesbener Straße 97-103
Telefon: 17 45 21

Patenzzeichen: St. 56 856 IVa/12o

Anmelder:

In Studien- und Verwertungs-

G.m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

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

Akt-Z.

in Mülheim-Ruhr

Ihr Zeichen:

Auf die Eingabe vom 14. Juni 1940.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren
in Klasse 12o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung
mitgeteilt, binnen d r e i Monaten sich zu äußern
und die Mängel zu beseitigen.

Die Ausführungen der Eingabe können die
Bedenken gegen die Aufnahme einer Vorbehandlung unter
niedrigerem als Atmosphärendruck nicht beseitigen.
An keiner Stelle der ursprünglich eingereichten Unterlagen
war diese Bedingung ausgesprochen. Sie war auch aus
den von der Anmelderin angezogenen Stellen nicht abzu-
leiten. Die ausdrücklich genannte Behandlung bei gewöhn-
lichem Druck wird auch bei dem als untere Grenze genannten
Synthesedruck von 2 at der Bedingung des niedrigeren als
dem Arbeitsdruck gerecht. Die beanstandete Aufnahme von
niedrigerem als gewöhnlichem Druck in den Patentanspruch
muß also nach wie vor als unzulässige Abänderung des Ge-
genstandes der ursprünglich eingereichten Anmeldung ange-
sehen werden und ist wieder zu beseitigen.

Das Gleiche gilt für die Senkung der Tempe-
ratur von der Vorbehandlungstemperatur auf eine Tempe-
ratur, bei der gerade noch befriedigender Kohlenoxydumsatz
erreicht wird.

G.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 ausreichendem,
möglichst durch die Beibringung von Belegen gestützter Begründung
bewilligt werden (s. Bekanntmachung, betr. Gewährung von Fristen im
Patenterteilungsverfahren vom 18. Januar 1935, abgedruckt im Blatt
für Patent-, Muster- und Zeichenwesen 1935, Seite 6).

K31. Pat. 45 m. Str. = Zuf.
6.1939.50000

erreicht wird.

Auf Grund der ursprünglich eingereichten Unterlagen und der Ausführungen im Absatz 4 der Seite 2 der Eingabe kommt für den Patentanspruch die aus der Anlage ersichtliche Fassung in Frage.

Es ist jedoch bisher nicht klar ersichtlich, inwiefern durch die Vorbehandlung bei gewöhnlichem oder anderem niedrigerem als Synthesedruck eine nicht zu erwartende neue technische Wirkung erzielt wird und darin gegenüber dem Bekannten eine patentfähige Erfindung vorliegt. Bezüglich der aus Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. 43, (1930), Seite 436 und 439 bekannten Vorbehandlung hat die Anmelderin nicht dazu Stellung genommen, daß (wie bereits im Bescheid vom 7. März 1940 ausgeführt) es selbstverständlich erscheint, einen in der bekannten Weise bei gewöhnlichem Druck mit kohlenoxydhaltigem Gas reduzierten Eisenkatalysator auch dann zu verwenden, wenn die Synthese in bekannter Weise unter 2 at oder höherem Druck durchgeführt wird; dagegen scheint für den Sachverständigen von vornherein nicht ohne weiteres ein Anlaß zu bestehen, bei einer Drucksynthese auch die Reduktion des Katalysators unter dem gleichen erhöhten Druck vorzunehmen. Die Patentfähigkeit des angemeldeten Verfahrens könnte nur anerkannt werden, wenn diese Bedenken durch bestimmt gehaltene Gründe widerlegt werden und wenn durch bestimmt zahlenmäßig bestimmt gehaltene Vergleichsangaben ersichtlich gemacht wird, daß durch die beanspruchte Vorbehandlung sowohl gegenüber einer Reduktion mit Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck (französische Patentschrift 812 290) wie auch mit kohlenoxydhaltigem Gas unter dem Synthesedruck eine fortschrittliche neue Wirkung erzielt wird.

Es sind neue zusammenhängende Unterlagen einzureichen, die auf die neuen Patentansprüche abgestellt sind und die den Anmeldungsgegenstand gegenüber dem Stande der Technik als Erfindung klarstellen. Dabei ist der Gegenstand des Anspruches 3 im letzten Absatz vor dem Ausführungsbeispiel durch zahlenmäßig bestimmt gehaltene Angaben über die erforderlichen technischen Maßnahmen zu erläutern.

Prüfungsstelle für Klasse 120.

H. P. W. K. M. A. M.

Betr.: Aktenzeichen St 56 856 IVd/120

Neue Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen ~~in hoher Ausbeute aus Kohlenoxyd und Wasserstoff~~ mittels Eisenkatalysatoren bei ~~erhöhten~~ ^{Temperaturen von 230 bis 320° und im 2 bis 100 at} Drucken, ~~dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator~~ ^{verwendet wird der} ~~zunächst innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates bei gewöhnlichem Druck oder niedrigeren oder höheren,~~ ^{bei einem anderen Druck als} ~~mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas vorbehandelt wird,~~ ^{ist es durch bes der} ~~worauf die eigentliche Synthese mit Gasgemischen, die auf ein Teil Wasserstoff mindestens ein Teil Kohlenoxyd enthalten, bei einem höheren als dem Vorbehandlungsdruck und zwar bei Drucken zwischen 2 und 100 kg/qcm durchgeführt wird.~~ ^{bei Temperaturen von etwa 210 bis 300°}

Synthese,

2.) ~~Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung maximaler Ausbeuten an flüssigen Produkten während der Synthese ein zwischen 5 und 50 kg/qcm liegender Arbeitsdruck verwendet wird.~~

3.) ~~Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzungstemperatur zunächst soweit senkt, dass gerade noch befriedigender Kohlenoxydumsatz erreicht wird (220 bis 230° C) und sie danach gleichlaufend mit der Katalysator-Benutzungsdauer langsam soweit steigert, dass die Höhe des Kohlenoxydumsatzes möglichst konstant bleibt.~~

4.) ~~Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, dadurch gekennzeichnet, dass je höher der Arbeitsdruck ist, umso höher auch die Aufenthaltsdauer der Gase gewählt wird.~~ ^{und/} ~~im Kontaktraum etwa entsprechend der Erhöhung des Arbeitsdruckes erhöht wird.~~

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

Ry. Fidler

17. Juni 1940.

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

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

Auf Seite 1, Absatz 1 des uns mit Schreiben vom 12.d.M. zugesandten Schriftsatzes haben wir einige Änderungen vorgenommen. Diese Seite wurde daher neu geschrieben. Anbei übersenden wir Ihnen einen Durchschlag.

Anlage.

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschinerstr. 97-103

Betr.: St 56 856 IVd/12 o

Auf den Prüfungsbescheid vom 7. März 1940:

Wenn in dem ursprünglich eingereichten Anspruch 1 von Eisenkatalysatoren gesprochen wurde, die durch Zersetzung von Eisenverbindungen erhalten werden, so war damit keinesfalls etwa nur eine thermische Zersetzung gemeint, wie die Prüfungsstelle anzunehmen scheint. Auch wenn die zur Herstellung der Kontakte verwendeten Eisensalzlösungen mit Hilfe von Alkalicarbonat- oder Hydroxydlösungen gefällt werden, liegt eine "Zersetzung" vor. Es war mit ~~der ursprünglichen Anspruchsformulierung keinesfalls eine Beschränkung auf thermische Zersetzung beispielsweise von Nitraten verbunden.~~ Aus diesem Grunde wurde die an neben-sächlicher Stelle stehende Angabe "durch Zersetzung von" gestrichen, um jegliche Missverständnisse auszuschliessen.

Bereits in den Anmeldeunterlagen wurde angegeben, dass die Vorbehandlung des Kontaktes mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei Drucken durchgeführt werden soll, die niedriger liegen, als der nachfolgende Synthesedruck. Da nun für den Synthesedruck eine untere Grenze von 2 at angegeben ist, erscheint es technisch selbstverständlich, dass mit der Angabe "niedriger als der nachfolgende Synthesedruck" in diesem Fall auch unteratmosphärische Drucke erreicht werden. Aus dem ursprünglich eingereichten Anspruch 3 geht diese Tatsache deutlich hervor. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse enthält die zuletzt gewählte Formulierung des Patentanspruchs 1 (vgl. Patentanspruch 1 v. 15.6.39, Zeile 6) mithin keine unzulässige Erweiterung.

Mit der Zusammenziehung von Anspruch 1 und 2 ist die Anmelderin einverstanden. In der Anlage werden in doppelter Ausfertigung entsprechend neu formulierte Patentansprüche eingereicht.

Aus der ursprünglich eingereichten Zeichnung geht hervor, dass bei Beginn der Synthese, d.h. nach Beendigung der Kohlenoxydvorbehandlung Temperaturen von 220-230° in Frage kommen. Wenn diese Temperaturangabe nunmehr in expliziter Weise dem Anspruch eingefügt wird, ist darin keine unzulässige Erweiterung zu erblicken.

In der Arbeit von Berl und Jüngling (Ang. Chem. 1930, S. 436 und 439) wird mit einer Reduktion bei dem gleichen Druck gearbeitet, der bei der nachfolgenden Synthese Anwendung findet. Hierbei ergeben sich keine hochwertigen Eisenkatalysatoren, sondern Kontakte, die zu technisch völlig unbrauchbaren Ergebnissen führen. Erst die von der Anmelderin angegebene Kohlenoxydvorbehandlung bei einem Druck, der unterhalb des späteren Synthesedrucks liegt, hat die erfindungsgemäss angegebenen Wirkungen zur Folge.

In der franz. Patentschrift 812 290 handelt es sich um Eisenkatalysatoren, die durch Schmelzen hergestellt sind. Bei allen dort mitgeteilten Ausführungsbeispielen kommt nur eine Reduktion mit Wasserstoff zur Anwendung. Ausserdem wird bei der Reduktion mit Temperaturen gearbeitet, die zwischen 400-850° liegen. Dert hohe Behandlungstemperaturen werden für das anmeldungsgemäss beschriebene Verfahren nicht verwendet (vgl. eingereichte Anmeldeunterlagen, Ausführungsbeispiel). Diese Temperaturen sind bei einer Vorbehandlung mit kohlenoxydhaltigen Gasen auch bisher völlig ungeeignet, weil bei ihrer Anwendung eine starke Kohlenstoffbildung einsetzen würde. Es steht mithin auch die franz. Patentschrift 812 290 der beschriebenen Eisenkatalysator-Vorbehandlung in keiner Weise neuheitsschädlich entgegen, weil sie die für eine derartige Vorbehandlung günstigsten Temperaturgrenzen nicht erkannt hat.

Die Anmelderin bittet um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung, damit unter Mitwirkung der Erfinder

die technische Bedeutung der angegebenen neuen Katalysatorvorbehandlung eingehend dargelegt werden kann. Hierbei wird sich zeigen lassen, dass die seitens der Prüfungsstelle entgegengehaltenen Vorveröffentlichungen die Neuheit und Patentfähigkeit des angegebenen Verfahrens in keiner Weise beeinträchtigen.

Studien- & Verwertungsgesellschaft
mb.H

Anlage:

Neue Patentansprüche i.D.

Betr.: Aktenzeichen St 56 856 IVd/120

Neue Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen in hoher Ausbeute aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels Eisenkatalysatoren bei erhöhten Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zunächst innerhalb oder ausserhalb des Kontakttapparates bei gewöhnlichem Druck oder niedrigeren oder höheren, mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas vorbehandelt wird, worauf die eigentliche Synthese mit Gasgemischen, die auf ein Teil Wasserstoff mindestens ein Teil Kohlenoxyd enthalten bei einem höheren als dem Vorbehandlungsdruck und zwar bei Drucken zwischen 2 und 100 kg/qcm durchgeführt wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung maximaler Ausbeuten an flüssigen Produkten während der Synthese ein zwischen 5 und 50 kg/qcm liegender Arbeitsdruck verwendet wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzungstemperatur zunächst soweit senkt, dass gerade noch befriedigender Kohlenoxydumsatz erreicht wird (220-230°C) und sie danach gleichlaufend mit der Katalysator-Benutzungsdauer langsam soweit steigert, dass die Höhe des Kohlenoxydumsatzes möglichst konstant bleibt.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass je höher der Arbeitsdruck ist, umso höher auch die Aufenthaltsdauer der Gase gewählt wird.

An das

Reichspatentamt

B e r l i n SW 61

Gitschinerstr. 97-103

Betr.: St 56 856 IVd/12 o

Auf den Prüfungsbescheid vom 7. März 1940:

Wenn in dem ursprünglich eingereichten Anspruch 1 von Eisenkatalysatoren gesprochen wurde, die durch Zersetzung von Eisenverbindungen erhalten werden, so war damit keinesfalls etwa nur eine thermische Zersetzung gemeint, wie die Prüfungsstelle anzunehmen scheint. Auch wenn die zur Herstellung der Kontakte verwendeten Eisensalzlösungen mit Hilfe von Alkalicarbonat- oder Hydroxydlösungen gefällt werden, liegt eine "Zersetzung" vor. Es war mit der ursprünglichen Anspruchsformulierung keinesfalls eine Beschränkung auf thermische Zersetzung beispielsweise von Nitraten verbunden. Aus diesem Grunde wurde die an nebensächlicher Stelle stehende Angabe "durch Zersetzung von" gestrichen, um jegliche Missverständnisse auszuschliessen.

Bereits in den Anmeldeunterlagen wurde angegeben, dass die Vorbehandlung des Kontaktes mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei Drucken durchgeführt werden soll, die niedriger liegen, als der nachfolgende Synthesedruck. Da nun für den Synthesedruck eine untere Grenze von 2 at angegeben ist, erscheint es technisch selbstverständlich, dass mit der Angabe "niedriger als der nachfolgende Synthesedruck" in diesem Fall auch unteratmosphärische Drucke erreicht werden. Aus dem ursprünglich eingereichten Anspruch 3 geht diese Tatsache deutlich hervor. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse enthält die zuletzt gewählte Formulierung des Patentanspruchs 1 (vgl. Patentanspruch 1 v. 15.6.39, Zeile 6) mithin keine unzulässige Erweiterung.

An das
Reichspatentamt,
Gitschinerstr. 97/105,
B e r l i n S W 61.

Betr.: St. 56 856 IVa/12 o.

Auf den Prüfungsbescheid vom 7. März 1940:

Wenn in dem ursprünglich eingereichten Anspruch 1 von Eisenkatalysatoren gesprochen wurde, die durch Zersetzung von Eisenverbindungen erhalten werden, so war damit keinesfalls etwa nur eine thermische Zersetzung von Nitraten gemeint. Es können die verschiedensten Eisenverbindungen wie Oxalat, Carbonat, Hydroxyd u. a. m. bei der Vorbehandlung der gewünschten Zersetzung unterworfen werden. Da diese Verbindungen aber ihrerseits bekanntlich zunächst durch Fällung gewonnen werden müssen, wurde zur Vermeidung von Mißverständnissen die an nebensüchlicher Stelle stehende Angabe "durch Zersetzung von" gestrichen.

Bereits in den Anmeldeunterlagen wurde angegeben, dass die Vorbehandlung des Kontaktes mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei Drucken durchgeführt werden soll, die niedriger liegen, als der nachfolgende Synthesedruck. Da nun für den Synthesedruck eine untere Grenze von 2 at angegeben ist, erscheint es technisch selbstverständlich, dass mit der Angabe "niedriger als der nachfolgende Synthesedruck" in diesem Fall auch unteratmosphärische Drucke erreicht werden. Aus dem ursprünglich eingereichten Anspruch 3 geht diese Tatsache deutlich hervor. Bei Berücksichtigung dieser Verhältnisse enthält die zuletzt gewählte Formulierung des Patentanspruchs 1 (vgl. Patentanspruch 1 v. 15.6.39, Zeile 6) mithin keine unzulässige Erweiterung.

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: Essen Nr. 20825
Fernruf: Amt Oberhausen-Rhld. 611 51
Orts- u. Bezirksverkehr Fernverkehr 602 44

F

An die

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

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

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Ham/Am

den
12. Juni 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: -St. 56 856 IVa/12 o

In der Anlage überreichen wir Ihnen eine Eingabe zur Erledigung des am 7. März 1940 ergangenen Prüfungsbescheides. Dieselbe ist fristgemäss an das Reichspatentamt weiterzuleiten.

Sollten Sie Änderungen für nötig erachten, so bitten wir Sie, uns eine Durchschrift der gegebenenfalls abgeänderten Eingabe zuzusenden zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

[Handwritten signatures]

Anlage:

Eingabe Reichspatentamt
1 Durchschrift

29. Mai 1940.

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

Betr.: St. 56 856 IVd/120 "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff".

Zum Bescheid des Reichspatentamtes vom 6. März d.J. ist zunächst zu sagen, daß die Angabe, die Eisenkatalysatoren würden durch Zersetzung hergestellt, im neuen Anspruch nicht mehr enthalten ist, weil sie zu Mißverständnissen Anlaß gibt, Es können nämlich sehr verschiedene Eisenkatalysatoren durch Zersetzung von zunächst hergestellten Eisenverbindungen (Nitraten, Carbonate, Hydroxyde usw.) gewonnen werden. Keineswegs war der Wunsch vorhanden, das Patent etwa nur auf durch Zersetzung von Nitraten hergestellte Eisenkatalysatoren zu beschränken.

Mit der Aufnahme von Anspruch 2 in den Anspruch 1 können wir uns einverstanden erklären.

Daß Temperaturen von 220 - 230° zu Beginn für die Synthese (nach der Formierung) in Frage kommen, geht aus der ursprünglich eingereichten Zeichnung hervor.

Zur Vorbehandlung (Formierung) wurde stets angegeben, daß sie mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei Drucken durchgeführt werden muss, die niedriger sind als der Synthesedruck. Da dieser aber mehr als 2 at betragen soll, erscheint es uns selbstverständlich, daß für die Vorbehandlung auch Drucke unter 1 at in den Schutzbereich der Anmeldung fallen. Dies geht aus dem ursprünglichen Anspruch 3 klar hervor.

Weiterhin handelt es sich bei der durch die vorliegende Erfindung gekennzeichneten Vorbehandlung nicht um eine einfache Reduktion. Diese Vorbehandlung kann beispielsweise mit Wasserstoff nicht erreicht werden, sodaß alle vorbeschriebenen Verfahren, nach welchen die Katalysatoren mit Wasserstoff reduziert werden, mit der Vorbehandlung der vorliegenden Anmeldung nichts zu tun haben.

Zur Arbeit von Berl und Jüngling ist zu sagen, daß hier gerade das gemacht wurde, was nach der vorliegenden Erfindung verworfen wird. Es wurde nämlich beim gleichen Druck eine Reduktion und die Synthese durchgeführt. Dies, wie auch die Verwendung eines Synthesedrucks von 1 at für Eisenkatalysatoren und die übrigen vom vorliegenden Verfahren abweichenden Bedingungen führten zu schlechten und technisch indiskutablen Ergebnissen. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß sich die Angaben auf Seite 436 der zitierten Arbeit auf die Regenerierung eines alten Katalysators (durch Überleiten von Luft und darauf folgender Reduktion) bezieht.

Die französische Patentschrift 812.290 bezieht sich auf durch Schmelzen hergestellte Eisenkatalysatoren. Dies dürfte wohl die einzige Art von Katalysatoren sein, welche nicht durch Zersetzung von Eisenverbindungen zustande kommt. Bei allen Beispielen ist im übrigen von einer Reduktion mit Wasserstoff die Rede. Es wurde also bestimmt die besondere Wirkung des Kohlenoxyds nicht gefunden, was auch aus der Tatsache hervorgeht, daß für die Reduktion Temperaturen verlangt werden (400 - 850°), welche für eine Kohlenoxydbehandlung (wegen der eintretenden starken Kohlenstoffbildung) nicht mehr in Frage kommen.

Falls nach Ansicht des Herrn Vorprüfers noch weitere Fragen einer Klärung bedürfen sollten, wird um eine mündliche Verhandlung gebeten.

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 20623

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



Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

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

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen
Pat.-Abt. Ham/Am

den
23. Mai 1940

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: St. 56 856 IVd/12 o
" Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff "

In der Anlage reichen wir Ihnen nach Fotokopie-
rung den Prüfungsbescheid vom 7.3.d.J. in Sachen der oben
bezeichneten Anmeldung zurück. Von der entgegengehaltenen
Literatur fügen wir eine Fotokopie der franz. Patentschrift
812 290 bei, während die " Angew. Chemie " in Ihrem Insti-
tut zur Verfügung steht.

Die Prüfungsstelle ist leider immer noch nicht
von der Patentfähigkeit Ihres Verfahrens überzeugt.

Zunächst wird behauptet, dass die am 15.6.1939 neu
eingereichten Ansprüche unzulässige Erweiterungen enthalten.
Wir müssen daher die Patentansprüche gemäss Abs. 2 und 3
des Prüfungsbescheides entsprechend abändern und nehmen an,
dass Ihrerseits hiergegen keine Bedenken bestehen.

Zu der franz. Patentschrift 812 290 und zu der
Arbeit von Berl und Jüngling haben wir bereits in unserer

Eingabe vom Juni vorigen Jahres ausführlich Stellung genommen. Da die Prüfungsstelle trotzdem noch Bedenken hegt, bitten wir Sie, uns einige neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der vorbekannten Schrifttumsstellen angeben zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Jaymann W. Förster

Anlage:

Prüfungsbescheid
F.P. 812 290

27. März 1940.

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

Betr.: St 56 856 IVd/120 "Verfahren zur Herstellung von
Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff."

Anliegend übersenden wir Ihnen im Original einen
Bescheid des Reichspatentamts vom 7. März 1940 in Sachen der
oben näher bezeichneten deutschen Patentanmeldung. Die Frist
zur Beantwortung dieses Bescheides läuft am 15. Juni 1940 ab.
Wir bitten, den Bescheid für Ihre Zwecke zu photokopieren
~~und uns das Original möglichst bald zurückzugeben. Ferner~~
bitten wir Sie, uns Ihre Stellungnahme so rechtzeitig zu über-
mitteln, daß die Beantwortung des Bescheides fristgemäß er-
folgen kann.

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

1 Anlage.

Termin: 15. Juni 1940.

Reichspatentamt

Berlin SW61, den 7. März 1940
Eisacher Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

Patentzeichen: St 56 856 IVd / 12 o

Anmelder:

An Fa. Studien - und
Verwertungs- G.m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Reichspatentamt,
Postfachamt: Str. 2 Berlin,
Samtamt: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Staatsbank, Berlin.

Eingegangen:
16. MRZ 1940
Akt.-Z.

in Milheim - Ruhr

Jhr Zeichen: Ham / Am 6001

Auf die Eingabe vom 15. Juni 1939.

Nachstehend wird das Ergebnis der weiteren in
Klasse 12 o durchgeführten Prüfung mit der Aufforderung
mitgeteilt,

binnen d r e i Monaten
sich zu äußern und die Mängel zu beseitigen.

Die neuen Patentansprüche enthalten mehrere unzu-
lässige Abänderungen des Anmeldegegenstandes, die wieder
zu beseitigen sind: Die ursprünglich eingereichten Unter-
lagen hatten die Synthese mittels durch Zersetzung von
Eisenverbindungen erhaltener Katalysatoren zum Gegenstand
(vgl. Anspruch 1), während der neue Patentanspruch 1
diese Einschränkung nicht enthält. - Niedrigerer als At-
mosphärendruck (Zeile 6 des neuen Patentanspruchs 1) war
in den ursprünglichen Unterlagen nicht erwähnt; es handelte
sich dort nur um Drucke, die niedriger als der Synthesedruck
sind. -

Der Gegenstand des neuen Anspruchs 2 stellt eine wesentli-
che Bedingung des angemeldeten Verfahrens dar (vgl. den
ursprünglichen Anspruch 1); diese Bedingung ist daher
schon in den neuen Anspruch 1 aufzunehmen. - Daß nach der
Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzungstemperatur
zunächst auf 220-230° gesenkt werden soll (neuer Anspruch

G. D. G.

Einschreiben

), war den zuerst eingereichten Unterlagen nicht zu ent-
nah-

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

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

nehmen.

Die Ausführungen der Eingabe können die Bedenken hinsichtlich der Patentfähigkeit der nunmehr noch beanspruchten Vorbehandlung nicht beseitigen: Nachdem die Vorbehandlung der Eisenkatalysatoren mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen bei gewöhnlichem Druck für eine Synthese unter Atmosphärendruck aus „Zeitschrift für angewandte Chemie“ Band 43 (1930), Seite 436 und 439 bekannt war, war es für den technischen Sachverständigen selbstverständlich eine solche Vorbehandlung auch dann anzuwenden, wenn die Synthese bei 2 und mehr at Druck durchgeführt werden soll. Die Vorbehandlung des angemeldeten Verfahrens ist von der bekannten Vorbehandlung nicht unterschieden.

Diese Vorbehandlung bei gewöhnlichem Druck durchzuführen, wenn die anschließende Synthese unter erhöhten Druck erfolgt, ist außerdem aus der französischen Patentschrift 812 290 als bekannt nachgewiesen worden; daß die Vorbehandlung dort nicht auf die Behandlung mit Wasserstoff beschränkt ist, geht daraus hervor, daß sie mit „reduzierenden Gasen“ allgemein erfolgen soll, zu denen aber im gegebenen Zusammenhang neben dem Wasserstoff in erster Linie kohlenoxydhaltige Gase gehören.

Auch im Gegenstand der neuen Patentansprüche kann daher eine patentfähige Erfindung nicht gesehen werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120.



Dr. Kindermann

Scha/
Hox

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

Ham/Am

Mülheim-Buhr, den 6. Juli 1939

An das

Reichspatentamt

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

Betr.: St 56 856 IVd/120

In Sachen der oben bezeichneten Patentanmeldung ist am 4. Juli d.J. ein Fristgesuch eingereicht worden, das in Wirklichkeit für die Patentanmeldung St 52 782 IVd, 120, bestimmt war. Wir bitten, es diesem Aktenstück zuleiten zu wollen.

~~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

Eingegangen:

5. JULI 1939

Akt.-Z.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

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

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am
Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

4. Juli 1939

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/120
Kennzahl F/31

~~In der Anlage überreichen wir Ihnen ein Frist-~~
~~gesuch in Sachen des gegen die oben bezeichnete Patentan-~~
~~meldung von Seiten der Firma Krupp erhobenen Einspruchs~~
und wir bitten Sie, dasselbe umgehend an das Reichspatent-
amt weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlage: Fristgesuch
Durchschrift

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.
I/L 15000. IV/36.

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

Mülheim-Ruhr, den 4. Juli 1939

Ham/Am

An das

Reichspatentamt

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

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/120

Zur Erwidernng auf den Einspruch der Friedr. Krupp
A.-G. vom 3. März 1939 erbitten wir eine Frist von 2 Monaten.

In der Einspruchsergänzung vom 5. Juni war eine
neue Literaturstelle angezogen worden. Diese haben wir nach
Eingang des amtlichen Schriftsatzes am 19. Juni d.J. bei
der Lichtbildstelle als Fotokopie bestellt. Erst heute
(4.7.39) erhalten wir die Nachricht, dass diese Literatur
bei der Lichtbildstelle zur Zeit nicht greifbar ist. Da
diese Literatur nun anderweitig bestellt werden muss und
der infrage kommende Sachbearbeiter demnächst in Urlaub
geht, benötigen wir die oben beantragte Frist.

Studien- und Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

17. Juni 1959.

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

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVa/12a.
Kennzahl F 31.

Der von Ihnen mit Anschreiben vom 14.d.M. übersandte Schriftsatz wurde von uns gestern an das Reichspatentamt weitergeleitet. Wir haben folgende zwei kleine Änderungen noch vorgenommen:

Seite 2, Zeile 9 von unten wurden anstelle des Wortes "gasförmige" die Worte "leicht verflüssigbare" gesetzt.

Anspruch 1, vorletzte Zeile wurden hinter die Angabe des Druckes 100 kg/qcm die Worte eingefügt "und Temperaturen unter 320°C."

Die gewünschten Unterlagen für eine Neuanmeldung zur Synthese an Eisenkatalysatoren nach einer Formierung bei vermindertem Druck werden wir Ihnen in den nächsten Tagen übermitteln.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

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

Eingegangen:

15. JUNI 1939

Akt-Z. *Collm*

Studien- & Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

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

Ihr Schreiben vom

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Am

14. Juni 1939

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/120
Kennzahl F 31

Bezugnehmend auf Ihr Schreiben vom 8. Mai d.J. und auf die gestrige, mit Herrn Dr. Pichler, hier gehabte Besprechung, überreichen wir Ihnen in der Anlage die Eingabe an das Reichspatentamt, zur Erledigung des Prüfungsbescheides vom 9. Februar 1939. Wir haben hierfür die Ihrerseits formulierten Ansprüche verwendet. Anspruch 2, der die Formierung im Vakuum betrifft, haben wir fortgelassen, weil diese Arbeitsweise verabredungsgemäss zum Gegenstand einer neuen Anmeldung gemacht werden soll, für welche wir von Ihnen noch weitere Informationen erwarten. Im Zusammenhang damit konnten wir auch Ihr Ausführungsbeispiel 2 nicht verwenden, da dieses der geplanten Neuanschuldung vorbehalten bleiben muss.

Wir nehmen an, dass Sie nunmehr mit unserer Bescheids-erledigung einverstanden sind und bitten Sie, die Eingabe fristgemäss (17.6.39) nach Berlin weiterleiten zu wollen.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Anlagen.

Vorsitzer des Aufsichtsrates: Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;

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

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

Mülheim-Ruhr

Ham/Am.

An das

Reichspatentamt,

B e r l i n SW 61,

Gitschinerstr. 97-103.

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/120

Auf den Bescheid vom 9. Februar 1939:

Aufgrund der entgegengehaltenen Vorveröffentlichungen, werden die Patentansprüche in der aus der Anlage ersichtlichen Form abgeändert.

Die neuen Ansprüche sind aus dem ursprünglich eingereichten Anspruch 3 hergeleitet, welcher bei der Verwendung von Eisen-Katalysatoren die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd enthaltenden Gasen zum Gegenstand hatte. Die Verwendung von Eisen-Katalysatoren an sich wird nicht mehr beansprucht, sondern nur noch die anmeldungsgemäss beschriebene ⁸⁸Verhandlung (Formierung von Eisen-Katalysatoren) und daran anschliessend die Verwendung derart vorbehandelter Kontakte. Es kommen also nur die Vorveröffentlichungen in Frage, in denen nach Auffassung der Prüfungsstelle eine Vorbehandlung von Eisen-Katalysatoren beschrieben wird.

In Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. 43 (1930) S 436 und 439, wird die Herstellung von Katalysatoren für die bei Atmosphärendruck ablaufende Fischer-Tropsch-Synthese behandelt. Es wird nur die übliche Reduktion der Kontakte beschrieben. Von einer Vorbehandlung mit CO-haltigen Gasen (Formierung) bei Drucken, die niedriger sind, als der nachfolgende Arbeitsdruck, wird nicht gesprochen.

Auch das F.P. 812290 behandelt nur die Reduktion von Katalysatoren. Es wird hierbei vorzugsweise Wasserstoff verwendet, bei Temperaturen von 400 - 800° C unter Benutzung beliebiger Drucke. Die anmeldungsgemäss beschrie-

bene Vorbehandlung ist im Gegensatz hierzu keine einfache Reduktion. Sie gelingt nicht mit Wasserstoff, sondern nur mit CO oder CO-haltigen Gasen. Hierbei tritt eine Gefügeveränderung des Katalysators unter Einbau von Kohlenstoff und Bildung von Carbiden ein. Erfindungsgemäss wurde ausserdem gefunden, dass der bei der Formierung zur Anwendung kommende Gasdruck niedriger sein muss, als der spätere Synthesedruck.

Die Wichtigkeit der Vorbehandlung (Formierung) des Kontaktes bei einem Druck, der niedriger ist, als der nachfolgende Synthesedruck mag aus dem folgenden Ausführungsbeispiel hervorgehen, ^{das} zur besseren Klarstellung der Erfindung, als Beispiel 2 der eingereichten Beschreibung angefügt werden soll.

Ausführungsbeispiel 2

Ein aus Nitrat hergestellter Eisen-Kontakt, der neben einigen 1/10 % Alkali keine weiteren Zusätze enthielt, wurde während der Dauer von 24 Stunden bei Atmosphärendruck und 325° C mit einem Gasgemisch behandelt, dass auf ein Teil Kohlenoxyd 10 Teile Stickstoff enthielt. Es wurden stündlich 40 Ltr. dieses Gasgemisches über je 10 g Eisenkontakt geleitet.

Nach dieser Vorbehandlung wurde der Eisenkontakt zur Kohlenoxydhydrierung verwendet. Es wurden über je 10 g Eisenkontakt stündlich 4 Ltr. eines CO/ H Gasgemisches geleitet, das 1,8 Teile Kohlenoxyd auf 1 Teil Wasserstoff enthielt. Der Synthesedruck belief sich auf 15 kg/ qcm und die Umsetzungstemperatur anfangs auf 230° C. Die Kontraktion belief sich auf 55%, was einem praktischen vollkommenen Verbrauch des Kohlenoxyds entsprach. Die Ausbeute an festen, flüssigen und ^(festen und flüssigen) gasförmigen Kohlenwasserstoffen belief sich auf 130 g/cbm. Die nach langer Betriebsdauer nachlassende Ausbeute konnte durch langsames Steigern wieder auf den normalen Zustand gebracht werden.

Zu dem jetzigen Anspruch 2, der die Verwendung von CO-reichen Synthesegas betrifft, wird folgendes bemerkt: Da der Kohlenoxyd-Sauerstoff einseits zu Kohlensäure andererseits aber auch zu Wasser umgesetzt wird und somit die Umsetzungen $CO + 2 H_2 = CH_2 + H_2O$ und $2 CO + H_2 = CH_2 + CO_2$

nebeneinander verlaufen, ist es von vornherein völlig ungewiss, mit welchem Gasgemisch die besten Ergebnisse erzielt werden, zumal der Ablauf der einen oder anderen Reaktion von der Gaszusammensetzung, dem Druck und dem Katalysator abhängt. Bei Atmosphärendruck bringt z.B. das Arbeiten mit Kohlenoxyd-reichem Gas keinen Vorteil. Bei erhöhtem Druck ergibt jedoch der Erfindungsgemäss vorbehandelte Katalysator mit einem Kohlenoxyd-Wasserstoffgemisch 1,5 - 1,8 : 1 die höchsten Ausbeuten. Schon mit Wassergas sind die Ausbeuten um etwa 25% geringer. Mit Mischgas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1:2$) betragen die Ausbeuten nurmehr 50% derjenigen des optimalen Gasgemisches (wieder unter sonst optimalen Bedingungen).

Aufgrund der vorstehenden Ausführungen wird um die Bekanntmachung der Anmeldung gebeten. Die Anmelderin ist bereit, hierfür eine neue, den eingereichten Ansprüchen angepasste Beschreibung vorzulegen.

Studien- & Verwertungsgesellschaft
m.b.H.

Anlage:

neue Ansprüche in doppelter Ausfertigung

Betr.: Aktenzeichen St 56 856 IVd/130

Neue Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen in hoher Ausbeute aus Kohlenoxyd und Wasserstoff 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/cm durchgeführt wird. Temperatur unter 320°C
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Synthese Gasgemische verwendet werden, die auf 1 Teil Wasserstoff 1 Teil Kohlenoxyd und darüber enthalten.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung maximaler Ausbeuten an flüssigen Produkten während der Synthese ein zwischen 5 und 50 kg/cm liegender Arbeitsdruck verwendet wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, dass man nach der Vorbehandlung des Katalysators die Umsetzungstemperatur zunächst soweit senkt, dass gerade noch befriedigender Kohlenoxydumsatz erreicht wird (220-230° C) und sie danach gleichlaufend mit der Katalysator-Berutzungsdauer langsam soweit steigert, dass die Höhe des Kohlenoxydumsatzes möglichst konstant bleibt.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass je höher der Arbeitsdruck ist, umso höher auch die Aufenthaltsdauer der Gase gewählt wird.

8. Mai 1939.

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

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/12o.
Kennzahl F 31.

Wir bestätigen den Eingang Ihres Schreibens vom 5. Mai d.J. Da wir eine Erörterung des vorbereiteten Schriftsatzes mit Ihnen für notwendig halten und diese wegen derzeitiger starker Inanspruchnahme des Sachbearbeiters frühestens in der nächsten Woche stattfinden kann, haben wir einstweilen ein Fristgesuch eingereicht, von dem wir einen Durchschlag hier beilegen. Wir werden uns, sobald als möglich mit Ihnen wegen der weiteren Behandlung der Angelegenheit in Verbindung setzen.

8. Mai 1939.

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

Betr.: St 56 856 IVa/120.

Wir bitten, die Frist zur Beantwortung der Verfügung vom 9. Februar 1939, welche am 17. Februar 1939 bei uns eingegangen ist, um einen Monat zu verlängern, da es wegen starker Inanspruchnahme unseres Sachbearbeiters nicht möglich sein wird, die Antwort bis zum 17. d. M. fertigzustellen. Wir nehmen an, daß Sie uns die erbetene Frist bis zum 17. Juni 1939 gewähren, wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

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

Eingegangen

8-MAI 1939

An die

Akt.-Z.
Studien- & Verwaltungsgesellschaft m.b.H.

Mülheim - Ruhr.

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Unser Zeichen

den

Pat.-Abt. Ham/Hmn. 5. Mai 1939.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVd/12o.
Kennzahl F 31.

Anliegend übersenden wir Ihnen einen Schriftsatz zur Erledigung des Amtsbescheides vom 9. Februar 1939 in Sachen der Patentanmeldung: "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff". Wir bitten Sie, diesen Schriftsatz, falls Sie nichts dagegen einzuwenden haben, spätestens am 15. Mai zur Absendung bringen zu wollen und uns von der erfolgten Absendung Mitteilung zu machen.

Wir können Ihnen nicht verhehlen, dass die Ansprüche in der bisher gestellten Form nicht die geringste Aussicht auf Gewährung haben. Das entgegengehaltene Material ist derart schwerwiegend, dass nur noch in der von uns neu formulierten Form der Ansprüche die Möglichkeit besteht, Patentschutz zu erhalten.

Das sämtliche von Ihnen in den Ansprüchen gekennzeichneten Katalysatoren-, Temperatur- und Druckverhältnisse auch in Kombination untereinander druckschriftlich vorveröffentlicht sind, haben wir das Schutzbegehren nunmehr auf

Vorsitzer des Aufsichtsrates: Dr. h. c. Gustav Koepper, Essen;

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

Dr. Wilhelm Wollenweber, Dortmund;

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

zum Briefe an Studier-Vorwartungsges. vom 5. Mai 1939.

die allmähliche Erhöhung der Umsetzungstemperatur bei Verwendung von Eisen-Katalysatoren abgestellt. Diesem Hauptanspruch wurde die Vorbehandlung mit Kohlenoxyd als Unteranspruch angefügt, da eine derartige Arbeitsweise an sich auch nicht mehr schutzfähig ist.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.



Anlage!

1 Schriftsatz i.D.

Hem/Hmn.

An das

Reichspatentamt,

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

Gitschinerstr. 97-103.

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

Auf den Bescheid vom 9. Februar 1939:

Unter Berücksichtigung der entgegengehaltenen Vorveröffentlichungen ist die Anmelderin bereit, das Patentbegehren auf folgende Ansprüche zu begrenzen:

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, vermittelt Eisen-Katalysatoren bei überatmosphärischem Druck, ~~d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t~~, dass die Umsetzungstemperatur gleichlaufend mit der Katalysator-Benutzungsdauer langsam, d.h. beispielsweise um wöchentlich 2-3°C, gesteigert 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 die verwendeten Eisen-Katalysatoren bei einem Druck, der niedriger ist als der zur Anwendung kommende Synthesedruck mit kohlenoxydhaltigen Gasen vorbehandelt werden".

Zu der entgegengehaltenen Literatur wird folgendes bemerkt:

Aus Brennstoff-Chemie 1927 (S. 165-167) und DEP 524 468 sind Eisen-Mischkatalysatoren ersichtlich, die mit Alkalien oder alkalihaltigem Aluminium aktiviert wurden. Sie finden Verwendung bei 230-280°C, 10-100 kg/qcm und wechselndem CO/H-Verhältnis. Darüber, dass der gleiche Katalysator durch stufenweise Steigerung der Arbeitstemperatur für lange Zeit in sehr guter Wirksamkeit erhalten werden kann, sind keine Angaben gemacht.

Das gleiche gilt auch für die weiteren Vorveröffentlichungen.

Die deutsche Patentschrift 505 459 verwendet Ni oder Co-Kontakte, gegebenenfalls unter Zusatz von Na oder Cu, bei 205-280°C und 17-70 kg/qcm. Aus der frz. Patentschrift 635 950 sind Eisenmischkatalysatoren ersichtlich, die bei 250-450°C ^{neue Höhen} und Arbeitsdrücken bis zu 100 kg/qcm verwendet werden. Zur ^{Kleinbeschäftigt} Verarbeitung kommt ein Ausgangsgas mit wechselndem CO/H-Verhältnis.

Das Verfahren nach der frz. Patentschrift 660 133 geht ebenfalls von Synthesegasen wechselnden CO/H-Gehaltes aus und arbeitet bei Temperaturen von 260-280°C und Reaktionsdrücken von 20-1000 kg/qcm. Die Arbeitsbedingungen der frz. Patentschrift 664 420 liegen unter Verwendung von aktiviertem Fe und Co-Kontakten zwischen 200-1000 kg/qcm bzw. bei 290-450°C. Als Ausgangsmaterial werden ebenfalls Gase mit in weiten Grenzen wechselndem CO/H-Verhältnis benutzt.

Es handelt sich bei den vorstehenden Patentschriften, wie man sieht, um allgemein bekannte Ausführungsformen der Fischer-Tropsch-Synthese. Es ist dort in keiner Weise mitgeteilt oder als naheliegend bezeichnet worden, dass man durch allmähliche Heraufsetzung der Arbeitstemperatur eine dauernd gute Katalysator-Wirksamkeit erreichen kann.

Für den Fachmann ist es keineswegs selbstverständlich, dass durch während der Betriebszeit erfolgende Erhöhung der Synthesetemperatur Vorteile erzielbar sind. Im allgemeinen geht das Bestreben gerade dahin, bei der CO/H-Umsetzung die Reaktionstemperatur möglichst konstant zu halten. Ganz überraschend war es daher, dass die sonst nicht sehr vorteilhaften Eisen- und Eisenmisch-Katalysatoren durch eine langsame und stetige Steigerung der Umsetzungstemperatur monatelang mit hohem Wirkungsgrad betriebsfähig bleiben. Hierbei tritt noch ein weiterer überraschender Erfolg ein, auf den unsere Anmeldebeschreibung ausdrücklich hingewiesen hat. Es zeigt sich nämlich, dass im Laufe der Betriebsperiode eines Eisen- bzw. Eisenmisch-Katalysators der Gehalt an wertvollen ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine wesentliche Erhöhung von z.B. 40% auf 70% erfährt.

Die frz. Patentschrift 677 973 lässt in keiner Weise beim gleichen Katalysator eine allmählich ansteigende Temperatur erkennen. Es wird hier nur darauf hingewiesen, dass man die Druck- und Temperatur-Verhältnisse den einzelnen, verschiedenen Katalysatoren anpassen muss. Das wesentliche Kennzeichen des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Verfahrens ist mithin nicht erkennbar.

Die in Brennstoff-Chemie 12, (1931) enthaltene Veröffentlichung betrifft zwar die Anwendung einer verschiedenen langen Aufenthaltsdauer bei der Ausführung der Fischer-Tropsch-Synthese. Für das vorliegende Verfahren sind diese Angaben jedoch in keiner Weise neuheitsschädlich, da einerseits eine verschiedenen hohe Aufenthaltsdauer von der Anmelderin nicht mehr beansprucht wird, andererseits aber die Verwendung von während der Katalysator-Berutzungsdauer langsam ansteigenden Arbeitstemperaturen in der letzterwähnten Literaturstelle weder beschrieben noch nahegelegt ist.

In Angewandte Chemie 43, (1930) wird zwar auf S. 439, Abschnitt VII, Pos. 3 erwähnt, "dass die Arbeitstemperatur bei der Reduktion nicht überschritten" werden soll. Dies bezieht sich aber nur auf die Fischer-Tropsch-Synthese der üblichen Ausführungsart. Bei der speziellen Verwendung von Eisen- oder Eisenmisch-Katalysatoren, wie sie der oben formulierte Anspruch beinhaltet, hat man eine derartige Arbeitsweise bisher nicht verwendet. Gerade hier aber bietet sie besondere Vorteile, woran in unserer Anmeldebeschreibung ausdrücklich hingewiesen wurde (vergl. S. 4, Z. 13 ff v.u. und S. 5, Z. 11 ff v.u.).

Schliesslich ist auch die frz. Patentschrift 812 290 dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung in keiner Weise neuheitsschädlich. Hier wird angegeben, dass die Reduktion bei normalem oder erhöhtem Druck unter Verwendung von Temperaturen erfolgen soll, die zwischen 450-850°C liegen. Eine Beziehung zum späteren Synthesedruck ist nicht angegeben, sodass auch diese Veröffentlichung den Gegenstand des jetzigen Anspruchs 2 nicht vorwegnimmt.

Unter Beachtung der vorstehenden Ausführungen erscheinen die weiter oben formulierten Ansprüche 1 und 2 in vollem Umfange gerechtfertigt. Es wird daher gebeten, in diesem Sinne entscheiden zu wollen.

Die Anmelderin ist bereit, die zugehörige Beschreibung derart abzuändern, dass die durch die jetzt formulierten Ansprüche 1 und 2 gekennzeichnete Arbeitsweise in ihren Vorteilen besonders klar hervortritt.

Sollte die Prüfungsstelle sich hierzu nicht entschließen können, so wird um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung gebeten, damit die Vorteile und die erfinderische Höhe der beanspruchten Arbeitsweise durch weiteres Material belegt werden können.

Studien- & Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

Han/Han.

An das

Reichspatentamt,

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

Gitschinerstr. 97-103.

Betr.: Patentanmeldung St 56 856 IVa/12o.

Auf den Bescheid vom 9. Februar 1939:

Unter Berücksichtigung der entgegengehaltenen Vorveröffentlichungen ist die Anmelderin bereit, das Patentbegehren auf folgende Ansprüche zu begrenzen:

- Wegf. fürstentl. Pat. an Katalys.* →
- 1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus kohlenoxyd- und wasserstoffhaltigen Gasen, vermittelt Eisen-Katalysatoren bei überatmosphärischem Druck, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Umsetzungstemperatur gleichlaufend mit der Katalysator-Benutzungsdauer langsam, d.h. beispielsweise um wöchentlich 2-3°C, gesteigert 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 die verwendeten Eisen-Katalysatoren bei einem Druck, der niedriger ist als der zur Anwendung kommende Synthesedruck mit kohlenoxydhaltigen Gasen vorbehandelt werden".

Zu der entgegengehaltenen Literatur wird folgendes bemerkt:

Aus Brennstoff-Chemie 1927 (S. 165-167) und DEP 524 468 sind Eisen-Mischkatalysatoren ersichtlich, die mit Alkalien oder alkalihaltigem Aluminium aktiviert wurden. Sie finden Verwendung bei 230-280°C, 10-100 kg/qcm und wechselndem CO/H-Verhältnis. Darüber, dass der gleiche Katalysator durch stufenweise Steigerung der Arbeitstemperatur für lange Zeit in sehr guter Wirksamkeit erhalten werden kann, sind keine Angaben gemacht.

Das gleiche gilt auch für die weiteren Vorveröffentlichungen.

Die deutsche Patentschrift 505 459 verwendet Ni oder Co-Kontakte, gegebenenfalls unter Zusatz von Na oder Cu, bei 205-280°C und 17-70 kg/qcm. Aus der frz. Patentschrift 635 950 sind Eisenmischkatalysatoren ersichtlich, die bei 250-450°C und Arbeitsdrücken bis zu 100 kg/qcm verwendet werden. Zur Verarbeitung kommt ein Ausgangsgas mit wechselndem CO/H-Verhältnis.

Das Verfahren nach der frz. Patentschrift 660 133 geht ebenfalls von Synthesegasen wechselndem CO/H₂-Gehalte aus und arbeitet bei Temperaturen von 250-280°C und Reaktionsdrücken von 20-1000 kg/qcm. Die Arbeitsbedingungen der frz. Patentschrift 664 420 liegen unter Verwendung von aktiviertem Fe und Co-Kontakten zwischen 200-1000 kg/qcm bzw. bei 290-450°C. Als Ausgangsmaterial werden ebenfalls Gase mit in weiten Grenzen wechselndem CO/H₂-Verhältnis benutzt.

Es handelt sich bei den vorstehenden Patentschriften, wie man sieht, um allgemein bekannte Ausführungsformen der Fischer-Tropsch-Synthese. Es ist dort in keiner Weise mitgeteilt oder als naheliegend bezeichnet worden, dass man durch allmähliche Heraufsetzung der Arbeitstemperatur eine dauernd gute Katalysator-Wirksamkeit erreichen kann.

Für den Fachmann ist es keineswegs selbstverständlich, dass durch während der Betriebszeit erfolgende Erhöhung der Synthesetemperatur Vorteile erzielbar sind. Im allgemeinen geht das Bestreben gerade dahin, bei der CO/H₂-Umsetzung die Reaktionstemperatur möglichst konstant zu halten. Ganz überraschend war es daher, dass die sonst nicht sehr vorteilhaften Eisen- und Eisenmisch-Katalysatoren durch eine langsame und stetige Steigerung der Umsetzungstemperatur monatelang mit hohem Wirkungsgrad betriebsfähig bleiben. Hierbei tritt noch ein weiterer überraschender Erfolg ein, auf den unsere Anmeldebeschreibung ausdrücklich hingewiesen hat. Es zeigt sich nämlich, dass im Laufe der Betriebsperiode eines Eisen- bzw. Eisenmisch-Katalysators der Gehalt an wertvollen ungesättigten Kohlenwasserstoffen eine wesentliche Erhöhung von z.B. 40% auf 70% erfährt.

Die frz. Patentschrift 577 973 lässt in keiner Weise beim gleichen Katalysator eine allmählich ansteigende Temperatur erkennen. Es wird hier nur darauf hingewiesen, dass man die Druck- und Temperatur-Verhältnisse den einzelnen, verschiedenen Katalysatoren anpassen muss. Das wesentliche Kennzeichen des in der vorliegenden Anmeldung beschriebenen Verfahrens ist mithin nicht erkennbar.

in Dienststoff-Chemie 12, (1931) die ältere Veröffentlichung betrifft zwar die Anwendung einer verschiedenen langen Aufenthaltsdauer bei der Ausführung der Fischer-Tropsch-Synthese. Für die vorliegende Vorrichtung sind diese Angaben jedoch in keiner Weise neuheitsschädlich, da einerseits eine verschiedenen hohe Aufenthaltsdauer von der Anmelderin nicht mehr beansprucht wird, andererseits aber die Verwendung von während der Katalysator-Benutzungsdauer längeren ansteigenden Arbeitstemperaturen in der letzterwähnten Literaturstelle weder beschrieben noch nahegelegt ist.

In Angewandte Chemie 43, (1930) wird zwar auf S. 459, Abschnitt VII, Pos. 3 erwähnt, "dass die Arbeitstemperatur bei der Reduktion nicht überschritten" werden soll. Dies bezieht sich aber nur auf die Fischer-Tropsch-Synthese der üblichen Ausführungsart. Bei der speziellen Verwendung von Eisen- oder Eisenmisch-Katalysatoren, wie sie der oben formulierte Anspruch beinhaltet, hat man eine derartige Arbeitsweise bisher nicht verwendet. Gerade hier aber bietet sie besondere Vorteile, worauf in unserer Anmeldebeschreibung ausdrücklich hingewiesen wurde (vergl. S. 4, Z. 13 ff. v.u. und S. 5, Z. 14 ff. v.u.).

Schliesslich ist auch die frz. Patentschrift 512 290 dem Gegenstand der vorliegenden Anmeldung in keiner Weise neuheitsschädlich. Hier wird angegeben, dass die Reduktion bei normalem oder erhöhtem Druck unter Verwendung von Temperaturen erfolgen soll, die zwischen 450-850°C liegen. Eine Beziehung zum späteren Synthesedruck ist nicht angegeben, sodass auch diese Veröffentlichung den Gegenstand des jetzigen Anspruchs 2 nicht vorwegnimmt.

Unter Beachtung der vorstehenden Ausführungen erscheinen die weiter oben formulierten Ansprüche 4 und 2 in vollem Umfange gerechtfertigt. Es wird daher gebeten, in diesem Sinne entscheiden zu wollen.

Die Anmelderin ist bereit, die zugehörige Beschreibung derart abzuändern, dass die durch die jetzt formulierten Ansprüche 1 und 2 gekennzeichnete Arbeitsweise in ihren Vorteilen besonders klar hervortritt.

Sollte die Prüfungsstelle sich hierzu nicht entschließen können, so wird um Anberaumung einer mündlichen Verhandlung gebeten, damit die Vorteile und die erfindnerische Mühe der beanspruchter Arbeitsweise durch weiteres Material belegt werden können.

Studien- & Verwertungsgesellschaft
m. b. H.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Drahtwort: Ruhrchemie Oberhausen-Holten
Schlüssel: Rudolf Mosse Code

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

Postscheckkonto:
Essen Nr. 206 23

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

Eingegangen *us*

7. MRZ 1939

An die

Cohn
Studien- & Verwertungsgesellschaft m.b.H.

M ü l h e i m / R u h r .

Unser Zeichen den

Pat.-Abt. Hmn. 6. März 1939.

Zeichen und Betreff
bitte in der Antwort wiederholen.

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

Wir bestätigen den Empfang Ihres Schreibens vom
~~27. Februar 1939~~ und senden Ihnen in der Anlage den Be-
scheid des Reichspatentamtes vom 9. Februar 1939, nach
Kenntnisnahme zurück.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT.

W. H. H. H.

Anlage!

Vorsitzer des Aufsichtsrates: Dr. h. c. Gustav Knepper, Essen;

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

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

27. Februar 1939.

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

Betr.: St. 56 856 IVd/12o "Verfahren zur Herstellung
von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und
Wasserstoff".

In der Anlage übersenden wir Ihnen einen Be-
scheid des Reichspatentamtes vom 9. Februar d.J. zur
Kenntnis. Wir bitten Sie, sich von dem Original eine
Photokopie für Ihre Akten anfertigen zu lassen und uns
~~die Urschrift~~ möglichst bald wieder zurückzugeben. Herr
Dr. Helmut Pichler vom Kaiser-Wilhelm-Institut steht
Ihnen zu einer Besprechung des Bescheides gern zur Ver-
fügung.

H. Pichler

1 Anlage.

23. Februar 1938.

An das
Reichspatentamt,
Gitschiner Straße 97-103,
B e r l i n 57 61.

Betr.: Aktenz. St. 56 856 IVa/12 o "Verfahren zur
Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Koh-
lenoxyd und Wasserstoff."

Unter Bezug auf unser Schreiben vom 3.
Januar d.J. übersenden wir in der Anlage vorschrifts-
mässige Ausfertigungen der zur obigen Anmeldung ein-
gereichten Kurventafel.

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

Reichspatentamt

Berlin SW61, den
Gleibener Straße 97-103
Telefon: 17 48 21

9. Februar 1939.

Stanzzeichen: St 56 856 IVd/120

Anmelder:

In

Studien- und Verwertungs-

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben
und Zahlungen erforderlich.

Eingegangen:

G.m.b.H.

17. FEB. 1939

Mülheim-Ruhr.

Akt.-Z.

Reichspatent-Bürofoto,
Postfachkonto: Nr. 2 Berlin,
Bankkonto: 20073 bei der Brandenburgischen Provinzialbank
und Girozentrale, Berlin.

Ihr Zeichen: 6005

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend
" Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ", eingegangen am 25. November 1937 und auf die Eingabe vom 23. Februar 1938.

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

Zunächst erscheint das angemeldete Verfahren gegenüber dem von der Anmelderin auf Seite 2, Absatz 2 und 3 der Beschreibung als bekannt vorausgesetzten Verfahren (Brennstoffchemie Band 8 (1927), Seite 165 bis 167 und Patentschrift 524 468) nicht mehr patentfähig. Denn auch dort wird mit durch Zersetzung der Nitrate gewonnenen Eisen-Mischkontakten bei Drucken zwischen 2 und 100 at und Temperaturen zwischen 230 und 320° sowie mit Gasen gearbeitet, die auf ein Teil Wasserstoff 1 Teil oder mehr Kohlenoxyd enthalten, (wozu z. B. Wassergas gehört). Die zuletzt genannte Patentschrift ist keineswegs auf Temperaturen unterhalb 230° beschränkt, vielmehr wird dort beispielsweise die Wirkung von Temperaturen zwischen 230 und 270° erörtert und nach Beispiel 1 eine Temperatur von 240° als günstig ermittelt,

jedoch

S. D. S.

Einschreiben

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).

K3I.Pat.45 (neu) m.Fr.=Zuf.
11.1938.50000

Jedoch ist es für den technischen Sachverständigen selbstverständlich, nach den jeweils gegebenen Arbeitsbedingungen auch bei dem dort vorgeschlagenen Arbeiten unter Drucken bis 10 at oder auch bei höheren Drucken die im Einzelfalle vorteilhafte Temperatur durch Ausprobieren zu ermitteln.

Im übrigen sind die von der Anmelderin angegebenen Arbeitsbedingungen auch bereits in anderen Veröffentlichungen vorbeschrieben : vgl. z. B. die Patentschrift 505 459 (besonders Beispiel 2) und die französischen Patentschrift^{en} 635 950 (besonders Seite 2, Zeile 25 bis 35 , Seite 3, Zeile 9 bis 18 und die Beispiele 2, 4 und 5), 660 133 (besonders Seite 2, Zeile 26 bis 56) und 664 420 (besonders Seite 1, rechte Spalte und Seite 2, Zeile 3 bis 6).

Die Reduktion der Eisenkontakte mit kohlenoxydhaltigen Gasen sowie bei niedrigeren als dem Synthesedruck durchzuführen, ist ebenfalls bekannt, vgl. Zeitschrift für Angewandte Chemie, Band 43 (1930), Seite 436, Absatz 2, und Seite 439, Ziffer VII, 3. sowie die französische Patentschrift 842 290, besonders Seite 2, Zeile 58 bis 73 und die Beispiele.

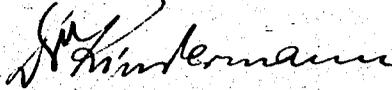
Daß der technische Sachverständige die Synthesetemperatur je nach dem Anfangsdruck einstellt, und sie im Laufe der Betriebszeit der veränderten Kontaktwirkung entsprechend ändert, insbesondere steigert, und auf einen optimalen Kohlenoxydumsatz einstellt, ist selbstverständlich; auf die Steigerung der Temperatur mit dem Druck ist im übrigen z. B. in der französischen Patentschrift 677 973, besonders Seite 2, Zeilen 16 bis 31, hingewiesen.

Die Aufenthaltsdauer der Gase gehört zu den Faktoren die bei der Einstellung der Arbeitsbedingungen jeweils ausprobiert werden; im übrigen wurde auch bei den in Brennstoffchemie Band 12 (1931), Seite 368 beschriebenen Versuchen die Aufenthaltsdauer entsprechend

dem Druck verlängert, vgl. rechte Spalte, Absatz 2, Zeile 3 und Zeile 9 bis 11.

Demgegenüber kann im Anmeldegegenstand eine patentfähige Erfindung nicht mehr gesehen werden.

Prüfungsstelle für Klasse 120



Dr. Kindermann

310. С. 15 м.м.в.

320.

330.

340.

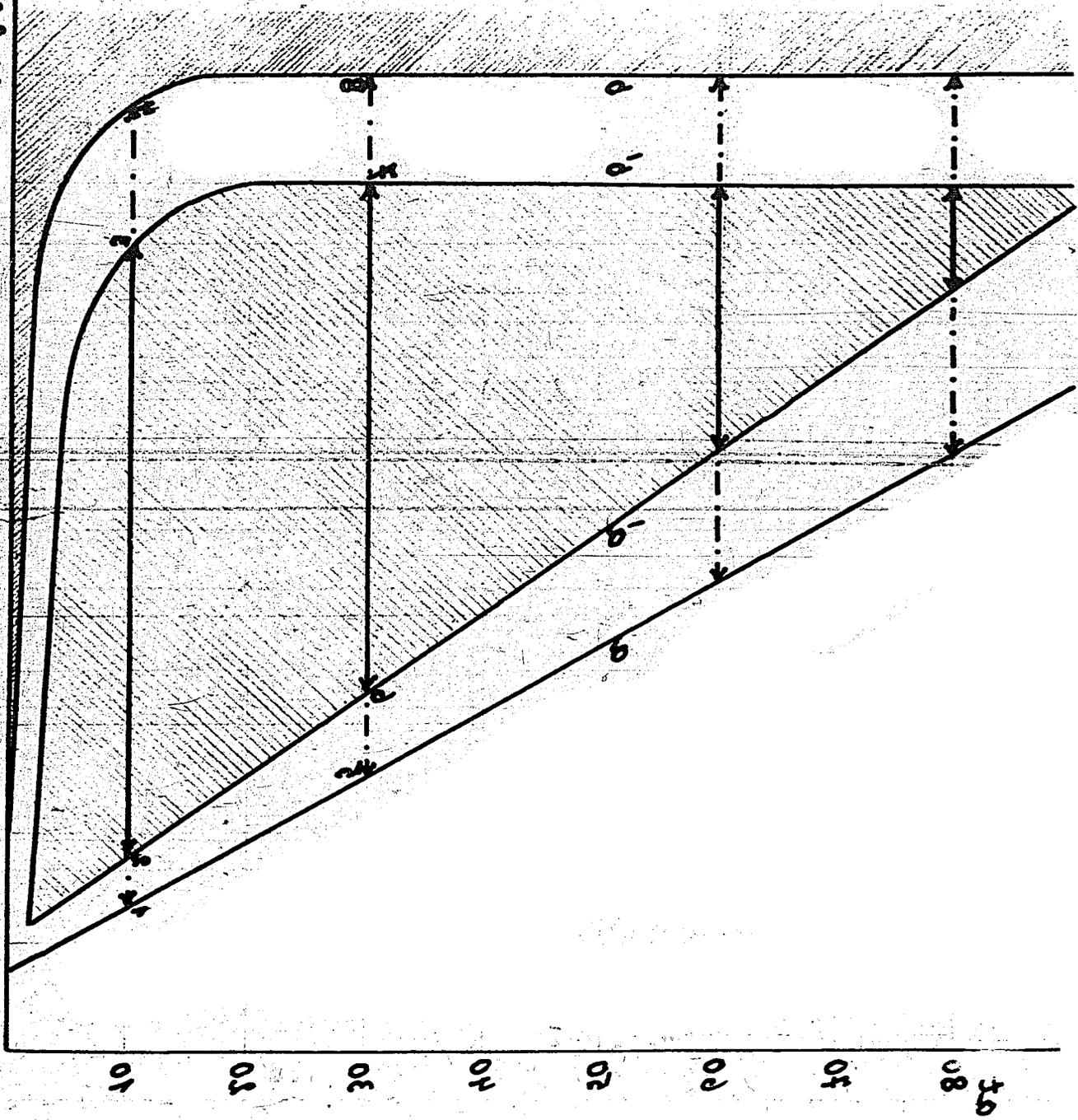
350.

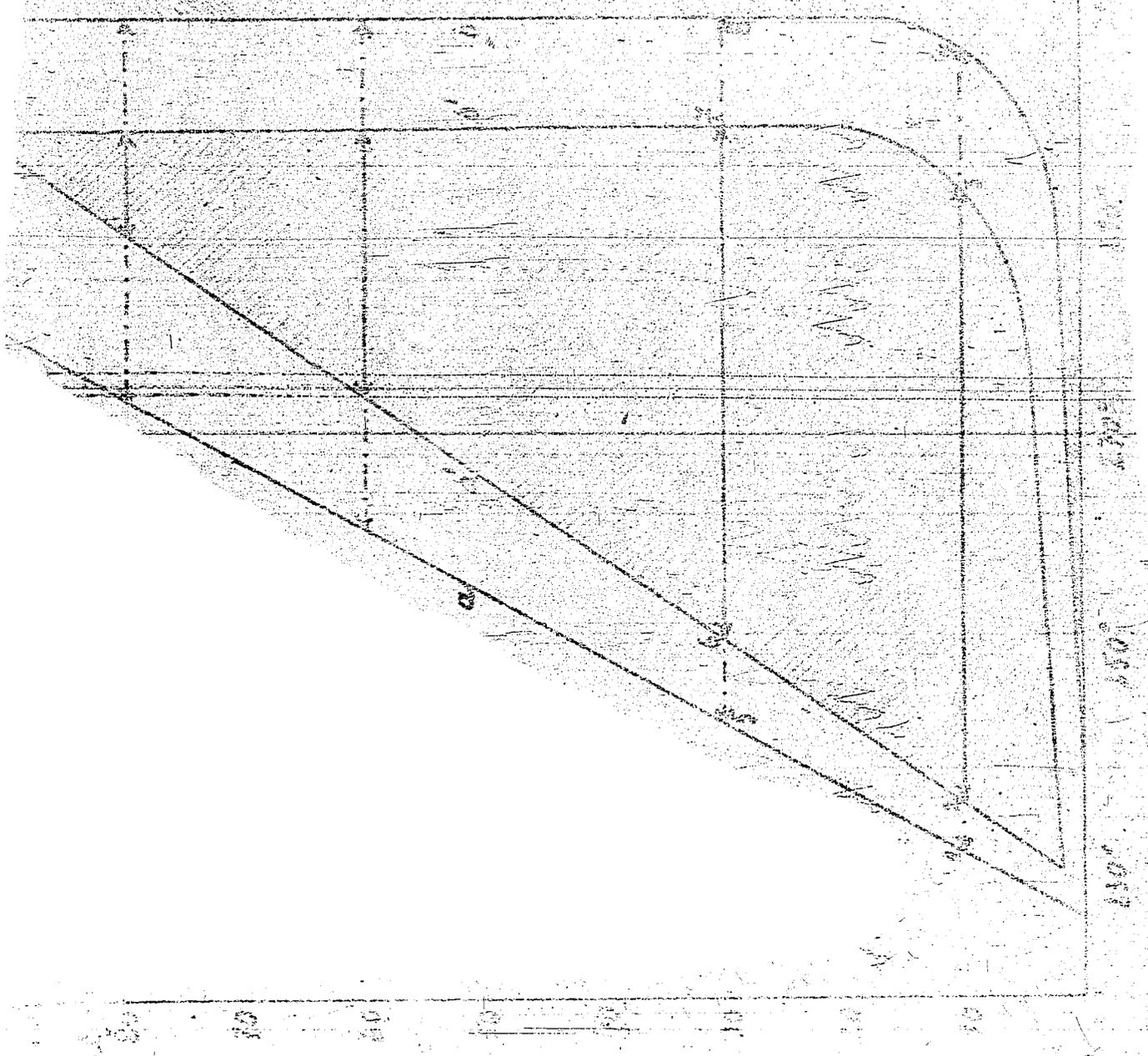
2100 = 53
Объемной влажности

1100 = 10
Объемной влажности

1000 = 10
Объемной влажности

1000 = 10
Объемной влажности





87.56 856/720

23/2 384

3. Januar 1937.

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

Betr.: Aktenz. St. 56 856 IVd/120.

Wir bestätigen den Eingang der Verfügung vom
23.v.M. und übersenden in der Anlage einen besonderen
Antrag auf Nennung der Erfinder des vorliegenden Ver-
fahrens.

Vorschrift^{3/}mäßige Ausfertigung der eingereich-
ten Kurventafel werden wir nachreichen.

Mit der Löschung der Namen der Erfinder im
Erteilungsantrag erklären wir uns einverstanden.

3. Januar 1938.

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

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

Als Erfinder des von uns am 25. November 1937
angemeldeten "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwas-
serstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff", registriert
dort unter der Nr. St. 56 856 IVd/12 o, benennen wir die
Herren

Direktor Professor Dr. Franz Fischer, Geh. Reg. Rat, Mü-
lheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2 und
Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler, Mühlheim-Ruhr,
Lembkestrasse 6.

Weitere Personen sind unseres Wissens an der
Erfindung nicht beteiligt.

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

Reichspatentamt

F

Berlin SW 61, den
Gitschiner Straße 97-103

23. Dezember 1937

Attenz.: St 56 856 IVa/12 o

Name d. Anm.:

Altzeichen und Name bei allen Eingaben und Zahlungen erbeten.

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

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

in Mülheim-Ruhr
Kaiser Wilhelm Platz 2

Ihr Zeichen: 6005-.-

In der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff" sind in dem Erteilungsantrag die Erfinder benannt. Gemäß § 1 der Bestimmungen über die Erfindernennung vom 11. Juli 1936 hat die Benennung auf besonderem Blatt unter Beachtung der vorbezeichneten Bestimmungen zu erfolgen (siehe Anlage).

Ferner wird darauf hingewiesen, daß die eingereichten Kurventafel nicht genügt und bis zum Erlass des Bekanntmachungsbeschlusses die vorschriftsmässige Druck- und Akten-tafel eingereicht werden muß (siehe Anlage 2).

Binnen einer Woche wolle daher eine besondere Erfindernennung und die Zustimmungserklärung zur Löschung der Namen der Erfinder in dem Erteilungsantrag beigebracht werden

Prüfungstelle für Klasse 12 o

I. A.

Regierungsinspektor

In Herrn Dr. Puhler wegen der Kurventafel. Datum 11/137

Einschreiben

G. D. G.

K3 I. Pat. 45 (neu)
6:1937.50000

Gesetzliche Vorschriften über die Erfindernennung im Patenterteilungsverfahren.

Auszug aus dem Patentgesetz vom 5. 5. 1936 (RGBl. II S. 117).

§ 26 Abs. 6

(6) Vor Erlass des Beschlusses*) hat der Anmelder den oder die Erfinder zu benennen und zu versichern, daß weitere Personen seines Wissens an der Erfindung nicht beteiligt sind. Ist der Anmelder nicht oder nicht allein der Erfinder, so hat er auch anzugeben, wie das Recht auf das Patent an ihn gelangt ist. Die Richtigkeit der Angaben wird vom Reichspatentamt nicht geprüft.

§ 36

(1) Bei der Bekanntmachung der Anmeldung (§ 30 Abs. 2), bei der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents (§ 35 Abs. 1) sowie auf der Patentschrift (§ 24 Abs. 4) ist der Erfinder zu nennen. Die Nennung ist in der Rolle (§ 24 Abs. 1) zu vermerken. Sie unterbleibt, wenn der vom Anmelder angegebene Erfinder es beantragt. Der Antrag kann jederzeit widerrufen werden; im Falle des Widerrufs wird die Nennung nachträglich vorgenommen. Ein Verzicht des Erfinders auf Nennung ist ohne rechtliche Wirksamkeit.

(2) Ist die Person des Erfinders unrichtig oder im Falle des Absatzes 1 Satz 3 überhaupt nicht angegeben, so sind der Patentsucher oder Patentinhaber sowie der zu Unrecht Benannte dem Erfinder verpflichtet, dem Reichspatentamt gegenüber die Zustimmung dazu zu erklären, daß die im Abs. 1 Satz 1, 2 vorgesehene Nennung berichtigt oder nachgeholt wird. Die Zustimmung ist unwiderruflich. Durch die Erhebung einer Klage auf Erklärung der Zustimmung wird das Verfahren über die Erteilung des Patents nicht aufgehalten.

(3) Auf amtlichen Druckschriften, die bereits veröffentlicht sind, wird die nachträgliche Nennung des Erfinders (Abs. 1 Satz 4, Abs. 2) oder die Berichtigung (Abs. 2) nicht vorgenommen.

(4) Der Präsident des Reichspatentamts kann Bestimmungen zur Ausführung der vorstehenden Vorschriften treffen.

§ 44

Im Verfahren vor dem Reichspatentamt und dem Reichsgericht haben die Beteiligten ihre Erklärungen über tatsächliche Umstände vollständig und der Wahrheit gemäß abzugeben.

Bestimmungen des Präsidenten des Reichspatentamts über die Nennung des Erfinders vom 11. 7. 1936.

Auf Grund des § 36 Abs. 4 des Patentgesetzes vom 5. Mai 1936 (Reichsgesetzbl. II S. 117) bestimme ich folgendes:

§ 1

Der Anmelder hat den Erfinder schriftlich dem Reichspatentamt zu benennen. Die Benennung hat auf einem besonderen Blatt zu erfolgen und darf nicht mit Erklärungen, die sich auf das Patenterteilungsverfahren beziehen, vereinigt werden.

§ 2

Die Benennung muß enthalten:

- den Vor- und Zunamen, Beruf, Wohnort und die Wohnung des Erfinders. Bei Frauen ist außerdem der Familienstand und der Geburtsname anzugeben;
- die Versicherung des Anmelders, daß weitere Personen seines Wissens an der Erfindung nicht beteiligt sind;
- falls der Anmelder nicht oder nicht allein der Erfinder ist, eine Erklärung darüber, wie das Recht auf das Patent an ihn gelangt ist;
- die Bezeichnung der Erfindung und das amtliche AltENZEICHEN;
- die eigenhändige Unterschrift des Anmelders. Ist das Patent von mehreren Personen nach-gesucht, so hat jeder von ihnen eigenhändig die Benennung zu unterzeichnen.

§ 3

Wird die Benennung nicht in deutscher Sprache erklärt, so ist auf Erfordern eine von einem öffentlich bestellten Sprachkundigen angefertigte deutsche Übersetzung beizufügen; die Unterschrift des Übersetzers, sowie die Tatsache, daß dieser für derartige Zwecke öffentlich bestellt ist, bedarf auf Erfordern öffentlicher Beglaubigung (§ 129 des Bürgerlichen Gesetzbuches).

§ 4

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung (§ 30 Abs. 2 und 3 des Patentgesetzes) ist auch die Benennung des Erfinders mit auszulegen und der Name des Erfinders im Patentblatt zu veröffentlichen.

§ 5

Der Antrag des Erfinders, ihn nach außen nicht als Erfinder bekanntzugeben, und der Widerruf solchen Antrags (§ 36 Abs. 1 Satz 3 und 4 des Patentgesetzes) sind dem Reichspatentamt schriftlich einzureichen, ebenso Anträge auf Berichtigung oder Nachholung der Nennung (§ 36 Abs. 2 des Patentgesetzes).

Die Schriftstücke müssen vom Erfinder unterzeichnet sein und die Bezeichnung der Erfindung und das amtliche Altzeichen enthalten. Zu den Anträgen, die Nennung zu berichtigen oder nachzuholen, haben der Patentsucher oder Patentinhaber sowie der zu Unrecht Benannte ebenfalls schriftlich ihre Zustimmung zu erteilen.

Auf Verlangen sind die Unterschriften öffentlich zu beglaubigen (§ 129 des Bürgerlichen Gesetzbuches).

§ 6

Durch die Nennung des Erfinders übernimmt das Reichspatentamt keine Gewähr für die Richtigkeit der Angabe des Anmelders (§ 26 Abs. 6 Satz 3 des Patentgesetzes).

Anmeldebestimmungen für Patente^{*)}

Vom 11. Juli 1936

Auf Grund des § 26 Abs. 3 des Patentgesetzes vom 5. Mai 1936 (Reichsgesetzbl. II S. 117^{**)} bestimme ich folgendes:

§ 1

Wer für eine Erfindung ein Patent erhalten will, hat sie schriftlich beim Reichspatentamt anzumelden. Die Anmeldung besteht nach § 26 Abs. 1 des Patentgesetzes aus dem Antrag (§ 2), der Beschreibung nebst Patentanspruch (§ 3) und den etwa erforderlichen Zeichnungen (§ 4), bildlichen Darstellungen, Modellen und Probestücken (§ 5).

§ 2

Der Antrag auf Patenterteilung ist auf besonderem Blatt — in zwei Stücken — einzureichen. Er muß enthalten:

a) den bürgerlichen Namen oder die Firma des Anmelders, den Wohnort oder Sitz und die Wohnung (Straße und Hausnummer). Zum Namen gehört die Angabe von Vor- und Zunamen, bei Frauen auch die des Familienstandes und des Geburtsnamens. Bei ausländischen Orten sind auch Staat und Bezirk anzugeben.

Es muß klar ersichtlich sein, ob das Patent von einzelnen Personen oder von einer Gesellschaft, von dem Inhaber einer Firma auf seinen bürgerlichen Namen oder von einer Firma nachgesucht wird.

~~Anderungen des Namens, der Firma, des Wohnortes usw. sind dem Amte unverzüglich mitzuteilen.~~

b) eine für die Veröffentlichung (§ 30 Abs. 2 des Patentgesetzes) geeignete technische Bezeichnung der Erfindung;

c) die Erklärung, daß für die Erfindung die Erteilung eines Patents beantragt wird. Falls ein Zusatzpatent beantragt wird, ist die Nummer des Hauptpatents oder das Kennzeichen der Hauptanmeldung anzugeben;

d) falls ein Vertreter bestellt ist, dessen Namen, Beruf und Wohnort. Die Vollmacht ist als Anlage dem Antrag beizufügen; nur auf besonderes Erfordern ist die Unterschrift zu beglaubigen;

e) falls mehrere Personen ohne gemeinsamen Vertreter anmelden, die Angabe, wer zum Empfang amtlicher Bescheide befugt ist (Zustellungsbevollmächtigter);

f) die Unterschrift des Anmelders, der Anmelderin oder des Vertreters;

g) falls der Anmelder minderjährig oder sonst in seiner Geschäftsfähigkeit beschränkt ist (§ 114 des Bürgerlichen Gesetzbuches), das schriftliche Einverständnis des gesetzlichen Vertreters.

^{*)} Der Erfinder kann schon bei der Anmeldung der Erfindung benannt werden (vgl. hierzu die Bestimmungen des Präsidenten des RPA. über die Nennung des Erfinders vom 11. Juli 1936 und Merkblatt für Patentanmelder Ziff. 6)

^{**)} Bl. f. BzBl. 1936 S. 78 Nr. 70

§ 3

a) Die Beschreibung sowie der Patentanspruch (§ 26 Abs. 1, Satz 4, 5 des Patentgesetzes) sind in je zwei übereinstimmenden Stücken einzureichen. Wird für den Fall, daß die Patentanmeldung nicht zur Patenterteilung führt, die Eintragung in die Rolle für Gebrauchsmuster beantragt (Gebrauchsmuster-Giltsanmeldung), so ist je ein drittes Stück der Beschreibung und des Patentanspruchs einzureichen. Auch sonst kann das Reichspatentamt dritte Stücke nachfordern.

b) In der Beschreibung ist die Erfindung klarzustellen. Alles, was nicht der Beschreibung der Erfindung dient, gehört nicht in die Beschreibung. Soweit das Reichspatentamt es zum Beschreiben der Erfindung für erforderlich hält, hat der Anmelder auf Verlangen des Reichspatentamts den im Prüfungsverfahren festgestellten Stand der Technik in die Beschreibung aufzunehmen.

c) Maße, Gewichte, sowie elektrische Einheiten müssen nach den gesetzlichen^{*)} Vorschriften, Temperaturen nach Celsius angegeben werden.

Bei chemischen Formeln sind die allgemein üblichen chemischen Zeichen der Elemente, deren Atomgewichte und Molekularformeln anzuwenden.

d) Bildliche Darstellungen darf die Beschreibung nicht enthalten.

~~Die Beschreibung darf nicht ganz oder teilweise durch Einreichen von Modellen oder Proben ersetzt werden.~~

e) Im Patentanspruch sind, soweit dies zur Klarstellung der Erfindung erforderlich ist, in Klammern Bezugszeichen anzugeben, die auf die Abbildungen hinweisen (zu vgl. § 4d). Allgemeine Hinweise auf die Beschreibung oder die Zeichnung (z. B. „wie gezeichnet“ oder „wie beschrieben“) sind in den Patentanspruch nicht aufzunehmen.

Mehrere Patentansprüche sind fortlaufend mit arabischen Ziffern zu bezeichnen.

§ 4

a) Die Zeichnungen (§ 26 Abs. 1 Satz 6 des Patentgesetzes) sind in zwei übereinstimmenden Stücken einzureichen (Druckzeichnung und Kennzeichnung).

b) Die Höhe des einzelnen Blattes darf 33 cm nicht überschreiten, die Breite muß 21 cm oder, wenn besondere Umstände dazu nötigen, 42 cm betragen. Oben, unten und seitwärts muß ein Rand von mindestens 2 cm frei bleiben.

c) Die Zeichnungen sind nur in Linien auszuführen; Querschnitte sind durch Schraffieren kenntlich zu machen. Alle Linien und Striche müssen tief schwarz, scharf begrenzt und unveränderlich sein.

^{*)} Bergl. Gesetz vom 1. Juni 1898, betr. die elektrischen Maßeinheiten (Reichsgesetzbl. S. 905) und Maß- und Gewichtsgesetz vom 13. Dezember 1935 (Reichsgesetzbl. Teil I S. 1499)

Die einzelnen Abbildungen sind mit laufenden Nummern zu versehen.

Die Zeichnung muß sich zur Wiedergabe im Lichtdruckverfahren auch im verkleinerten Maßstab eignen.

d) Alle auf den Zeichnungen angebrachten Schriftzeichen müssen einfach und deutlich sein.

Für die einzelnen Teile der Abbildungen sind Bezugszeichen (Buchstaben oder Ziffern ohne zusätzliche Unterscheidungsmerkmale) nur soweit zu verwenden, als ein Hinweis auf die Darstellung des betreffenden Teils in der Beschreibung zum Verständnis der Erfindung erforderlich ist.

Gleiche Teile müssen in allen Abbildungen gleiche Bezugszeichen erhalten, die mit den Bezugszeichen der Beschreibung genau übereinstimmen müssen. Für verschiedene Teile dürfen keine gleichen Bezugszeichen verwendet werden, auch wenn die Abbildungen auf verschiedenen Blättern stehen.

e) Erläuterungen sind in die Zeichnung nicht aufzunehmen; ausgenommen sind kurze Angaben wie „Wasser“, „Dampf“, „Schnitt nach A—B (Abb. 3)“ sowie Anschriften, die auf den dargestellten Gegenständen angebracht werden sollen, z. B. „Offen“, „Zu“.

Alle wörtlichen Angaben sind in deutscher Sprache zu machen.

f) Der Zugehörigkeitsvermerk (§ 6 a) ist am Rande anzubringen.

g) Die Druckzeichnung ist auf weißem, starkem, glattem, nicht glänzendem Papier anzufertigen und ungefalt und ungerollt einzureichen.

Die Altzeichnung ist auf Zeichenleintwand oder dauerhafterem Hauspapier zu fertigen und muß der Druckzeichnung genau entsprechen. Die Altzeichnung kann hierbei entweder durchgezeichnet oder, sofern die Druckzeichnung mittels eines Druckverfahrens hergestellt wurde, unter Benutzung derselben Druckform gedruckt werden. Lichtpausen sind unzulässig.

§ 5

a) Die für die Veranschaulichung der Erfindung bestimmten Modelle und Probestücke brauchen nur in einer Ausführung eingereicht zu werden.

b) Proben sind zu allen Anmeldungen einzureichen, welche die Herstellung neuer chemischer Stoffe betreffen. Ausgenommen sind leicht entzündliche Stoffe und solche mit Sprengwirkung; ihre Einsendung ist nur auf amtliche Aufforderung zulässig.

Bildet ein chemisches Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit, nach dem ganze Gruppen von Stoffen hergestellt werden können, den Gegenstand der Anmeldung, so sind Proben der Vertreter der Gruppen einzureichen. Werden jedoch besondere Ausführungsformen eines chemischen Verfahrens unter Aufzählung der einzelnen nach ihnen entstehenden Stoffe beansprucht, so sind die Stoffe sämtlich mit Proben zu belegen. Bei Farbstoffen sind außerdem Ausfärbungen auf Wolle, Seide oder Baumwolle in je einer Ausführung, bei Gerbstoffen Lederproben beizufügen.

c) Modelle und Probestücke, die leicht beschädigt werden können, sind unter Hinweis hierauf in festen Hüllen einzureichen. Gegenstände von kleinem Umfang sind auf steifem Papier zu befestigen.

d) Proben von ästigen, ähnden oder leicht entzündlichen Stoffen, besonders von Sprengstoffen, sind auf der Umhüllung und, soweit möglich, auf dem Gegenstande selbst durch eine deutliche Aufschrift als solche zu kennzeichnen.

e) Proben chemischer Stoffe sind in genormten, 25 cem Inhalt fassenden Glasflaschen ohne vorspringenden Fuß einzureichen; die Flaschen sind mit einem haltbaren Siegel zu verschließen und mit einer dauerhaft befestigten Inhaltsangabe zu versehen. Den Proben ist ein nach der Beschreibung oder dem Patentanspruch geordnetes Verzeichnis beizulegen.

f) Ausfärbungen und Lederproben müssen möglichst flach auf steifem Papier dauerhaft befestigt und mit genauen, den Angaben der Beschreibung entsprechenden Aufschriften versehen sein. Die Unterlage darf hierbei eine Höhe von 34 cm und Breite von 22 cm nicht überschreiten. Den Ausfärbungen und Lederproben ist eine Beschreibung des angewendeten Farbe- und Gerbverfahrens beizulegen mit genauen Mitteilungen über den Gehalt der Flotte an Farbstoff, die etwa gebrauchten Weizen, die Temperatur usw., sowie auch darüber, ob die gebrauchte Flotte erschöpft war oder erhebliche Mengen von Farbstoff zurückgehalten hat.

§ 6

a) Die Anlagen des Antrags müssen deutlich erkennen lassen, zu welcher Anmeldung sie gehören. Gleiches gilt für Modelle und Probestücke. Im Laufe des Verfahrens eingereichte Stücke und deren sämtliche Anlagen müssen das dem Anmelder mitgeteilte Altzeichen der Anmeldung enthalten.

b) Schriftstücke, die anderen Personen mitzuteilen sind oder die mehrere Anmeldungen betreffen, sind in der entsprechenden Stückzahl einzureichen.

c) Zu allen Schriftstücken ist dauerhaftes, nicht durchscheinendes weißes Papier zu verwenden. Für die Schriftstücke, die den Patenterteilungsantrag enthalten oder zur Beschreibung der Erfindung gehören, darf die Höhe der Seite nur 29 bis 34 cm und die Breite nur 20 bis 22 cm betragen. Die Blätter dieser Schriftstücke dürfen nur einseitig beschrieben werden.

d) Die Schrift muß leicht lesbar, in dunkler Farbe ausgeführt, unverwischbar und unveränderlich sein. Zwischen den einzelnen Wörtern und Zeilen muß ein angemessener Zwischenraum bleiben.

An der linken Seite des Blattes ist ein Gestrand von mindestens 4 cm frei zu lassen. Die einzelnen Blätter der Schriftstücke sind mit fortlaufenden Nummern zu versehen.

§ 7

Sind Schriftstücke nicht in deutscher Sprache abgefaßt, so ist ihnen eine deutsche Übersetzung beizufügen, die von einem öffentlich bestellten Sprachkundigen angefertigt ist. Die Unterschrift des Übersetzers ist auf Verlangen öffentlich zu beglaubigen (§ 129 des Bürgerlichen Gesetzbuches), ebenso die Tatsache, daß der Übersetzer für derartige Zwecke öffentlich bestellt ist. Dies gilt nicht für Prioritätsbelege, die gemäß der revidierten Pariser Verbandsvereinbarung zum Schutze des gewerblichen Eigentums in der Haager Fassung vom 6. November 1925*) oder in der Londoner Fassung vom 2. Juni 1934**) eingereicht werden. Ob für solche Belege eine Übersetzung beizubringen ist, bestimmt im Einzelfall die für die Prüfung der Anmeldung zuständige Stelle.

Berlin, den 11. Juli 1936.

Der Präsident des Reichspatentamts

Rauer

*) Bl. f. P.M.Z. 1926 S. 190 Nr. 127

**) Bl. f. P.M.Z. 1934 S. 195 Nr. 214

~~A~~

RECEIVED
NOV 27 1937
Cohn

Wir bestätigen, daß eine Patentanmeldung der
Studien- und Verwertungs-Gesellschaft m.b.H., Mülheim-
Ruhr, vom 24. November 1937, betr. "Verfahren zur Herstel-
lung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff"
heute beim Reichspatentamt eingegangen und unter Nr.

Nr. 56856 . . registriert worden ist.
Reichspatentamt.

Reichspatentamt
25.11.1937



24. November 1937.

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

Anliegend übersenden wir in doppelter Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff" mit der Bitte, ein Patentrecht auf unseren Namen zu erteilen.

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

Die Anmeldegebühr von 25.— RM wird gleichzeitig an die Kasse des Reichspatentamtes eingezahlt.

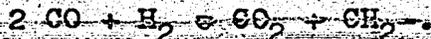
Den Eingang der Patentanmeldung bitten wir uns auf anliegendem Vordruck unter Benutzung des gleichfalls beiliegenden Freiumschlages zu bestätigen.

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

Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen
aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach welchem es möglich ist, Kohlenoxyd und Wasserstoff an hochaktiven Eisenkatalysatoren bei erhöhtem Druck zu vorwiegend leichtsiedenden und klopffesten Kohlenwasserstoffen mit wirtschaftlich ausserordentlich günstigen Ausbeuten umzusetzen.

Nach den bisherigen Angaben der Literatur kann man mit Eisenkatalysatoren bei Atmosphärendruck an aliphatischen Kohlenwasserstoffen Gesamtausbeuten von 30 bis 35 g je cbm Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch erhalten. Die Umsetzung verläuft fast ausschliesslich nach der Gleichung



Diese Gleichung liesse darauf schliessen, dass man mit einem Gasgemisch, das Kohlenoxyd im Überschuß enthält, bessere Ausbeuten je cbm erzielen kann, als mit einem wasserstoffreichen Gas. Tatsächlich wurde aber bei Atmosphärendruck festgestellt, dass die Ausbeuten für Gemische mit 1 CO : 2 H₂ bis 2 CO : 1 H₂ etwa gleich sind und dass bei Verwendung der kohlenoxydreichen Gase ein schnelleres Absinken der Wirksamkeit der Kontakte eintritt. Man konnte einen hohen Kohlenoxydgehalt nicht der Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe nutzbar machen und hat daher bei gewöhnlichem Druck meist mit Wassergas oder wasserstoffreicheren Gasen

gearbeitet.

Bekannt ist ferner, dass man z.B. an Eisen-
spänen oder dergl. bei sehr hohen Drucken von 50 bis
100 at und darüber und bei Temperaturen von 300 bis
400 ° neben wasserlöslichen sauerstoffhaltigen Pro-
dukten ölige erhalten kann. Bei diesen Versuchen
wurde mit verhältnismäßig inaktiven Kontakten bei
sehr hohen Temperaturen gearbeitet. Wirtschaftliche
Ausbeuten von 100 g je cbm und darüber an vorwiegend
benzinartigen Produkten sind in der Literatur nicht
angegeben.

Es wurden auch Versuche beschrieben, bei
welchen Wassergas bei 250 und 280 ° bei 10 - 15 at
über einen durch Glühen von Nitraten hergestellten
Kontakt geleitet wurde. Es wurde bei diesen Versuchen,
~~bei welchen die Kontakte wenig aktiv waren, gesagt,~~
~~dass wässrige und ölige Produkte in Verhältnis~~
3 : 2 bis 1 : 1 entstanden und dass die Ausbeuten
schlechter sind als beim Arbeiten ^{bei} ~~unter~~ Atmosphären-
druck, da ein grosser Teil der Produkte im Kontakt
zurückgehalten wurde.

Bekannt ist ferner eine Patentschrift auf
dem Gebiete der Benzinsynthese, nach welcher die
Temperaturen bei der Synthese soweit gesenkt werden
müssen, dass anstelle gelb gefärbter Produkte farblose
entstehen. In der Beschreibung ist für eisenhaltige
Katalysatoren hierfür z.B. ~~230~~ 230 ° und darunter an-
gegeben. Im Anspruch 2 dieses Patentess wird auch er-
wähnt, dass man die Aufhellung der Reaktionsprodukte
durch Temperatursenkung auch bei Drucken bis zu 10 at

erreichen kann. Irgendwelche nähere Angaben über ein derartiges Arbeiten unter Druck wurden allerdings nicht gemacht.

Auf Grund der vorliegenden Erfindung wurde nun gezeigt, daß die Synthese höherer, vor allem flüssiger Kohlenwasserstoffe, an Eisenkontakten sehr wirtschaftlich durchgeführt werden kann, falls eine Reihe von Faktoren in ganz bestimmter Weise kombiniert werden.

Zur Durchführung des Verfahrens sind hochaktive Eisenkatalysatoren erforderlich, Späne oder Schnitzel von Gußeisen, wie sie von anderer Seite beschrieben wurden, sind hierzu nicht geeignet. Die hochaktiven Katalysatoren werden zweckmäßigerweise durch Zersetzung von Eisenverbindungen hergestellt und schwach alkalisiert. Es können also Kontakte verwendet werden, die z.B. durch eine bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführte Zersetzung von Eisenverbindungen nach an sich bekannten Methoden in hochaktiver Form erhältlich sind. Die Kontakte sollen als wirksames Metall Eisen enthalten, jedoch können auch Eisennisekkatalysatoren, wie Eisen-Kupfer, Eisen-Mangan oder dergl., Verwendung finden, auch Auflockerungsmassen oder Träger können benutzt werden.

Soll das Kohlenoxyd - Wasserstoff - Gemisch weitgehendst, also mit technisch brauchbaren Ausbeuten zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden, dann muß mit Kohlenoxyd - Wasserstoff - Gemischen gearbeitet werden, welche die beiden Komponenten annähernd in dem durch oben genannte Gleichung geforderten Verhältnis enthalten, also am besten $2 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$ bis $1 \text{ CO} : 1 \text{ H}_2$. Während die vollständige

Umsetzung eines derartigen Gasgemisches, wie bereits erwähnt, bei gewöhnlichem Druck nicht möglich war, hat sich gezeigt, dass bei erhöhtem Druck die Umsetzung praktisch quantitativ durchgeführt werden kann.

Es ist hierzu notwendig, unter ganz bestimmten Bedingungen des Druckes, der Temperatur und bis zu einem gewissen Grade auch des stündlichen Gasdurchsatzes zu arbeiten. Die Abhängigkeit von Druck und Temperatur geht aus der beiliegenden Abbildung hervor. In der Richtung der Abszisse sind die Arbeitstemperaturen angegeben, in der Richtung der Ordinate die Drucke. Die Gerade a gibt für verschiedene Arbeitsdrucke die untere Temperaturgrenze an, bei welcher mit befriedigendem Umsatz die Kohlenwasserstoffsynthese durchgeführt werden kann. Die Gerade a zeigt, dass die bei Beginn des Prozesses anzuwendende Arbeitstemperatur um so höher gewählt werden muß, je höher der gewählte Druck ist. Die Gerade b zeigt die obere Temperaturgrenze an, bei welcher noch unter vornehmlicher Bildung von flüssigen Kohlenwasserstoffen gearbeitet werden kann. Sie liegt bei Drucken von 10 bis 90 at bei etwa 310 ° C. Bei höheren Temperaturen beginnen andere Reaktionen, wie die Bildung gasförmiger und sauerstoffhaltiger Produkte, allmählich in den Vordergrund zu treten. Das innere schraffierte Feld der Abbildung zeigt die physikalischen Bedingungen, unter welchen bei Verwendung aktiver Eisenkatalysatoren und von kohlenoxydreichem Synthesegas optimale Ergebnisse erzielt werden. Arbeitet man beispielsweise bei 10 at, dann wird bei Punkt 1 (230 bis 235 °) be-

reits ein teilweiser Umsatz im gewünschten Sinn erreicht. Erhöht man die Temperatur bis Punkt 2 (in diesem Fall annähernd 240°), dann werden maximale Ausbeuten an flüssigen Kohlenwasserstoffen erhalten, und zwar ~~je~~ je nach der durchgesetzten Gasmenge 100 bis 130 g je cbm Synthesegas. Das Endgas besteht dann zum grössten Teil aus Kohlensäure, evtl. vorhandenen inertem Bestandteilen und nebenher gebildetem Gasol und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ferner entsteht auch festes Paraffin und je cbm Gas einige Gramm Wasser. Will man nun den Prozeß während langer Betriebsperioden in Gang halten, dann muß zur Konstanthaltung des Umsatzes die Arbeitstemperatur allmählich erhöht werden, etwa um $2 - 3^{\circ}$ je Woche. Von Punkt 2 bis Punkt 3 stehen nun fast 60° zur Verfügung, was einer Betriebsdauer von einem halben Jahr entspricht. Fordert man nicht optimalen, d.h. ~~fast vollständigen~~ ^{nicht} Umsatz des Kohlenoxyds, dann kann man die Temperatur noch einige Zeit bis etwa 305 bis 310° steigern. Bei 30 at liegt die untere optimale Temperaturgrenze bei Verwendung des oben beschriebenen Kontaktes und Gasgemisches bei 250 bis 255° (Punkt 6 der Abbildung). Man hat bis Punkt 7 etwa 47° oder ungefähr 5 Monate Betriebsdauer zur Verfügung.

Das Zusammenrücken der Geraden a und b bzw. a' und b' bei höheren Arbeitsdrücken zeigt, dass mit steigendem Druck die möglichen Betriebsperioden immer kürzer werden, da der notwendige Anstieg der Temperatur mit der Zeit bei den verschiedenen Drücken der gleiche bleibt.

Die Abbildung zeigt, dass Drucke oberhalb

100 at für das Verfahren nicht mehr in Frage kommen und dass die Wirtschaftlichkeit bei Drucken oberhalb 50 at schnell absinkt. Aus der Abbildung ist schliesslich auch zu erschen, dass bei Atmosphärendruck oder schwach erhöhtem Druck keine wirtschaftlichen Ausbeuten erzielt werden können. Die optimalen Bedingungen liegen bei 5 bis 50 at.

Von besonderer Wichtigkeit für das vorliegende Verfahren ist ferner folgendes: Um hohe Ausbeuten unter den angegebenen Arbeitsbedingungen schon nach kurzer Anlaufzeit zu erhalten, ist es notwendig, den Katalysator bei einem niedrigeren als dem späteren Arbeitsdruck mit kohlenoxydhaltigem Gas vorzubehandeln. Führt man die Vorbehandlung bei 1 at durch, beispielsweise bei 250 °, dann dauert diese Vorbehandlung etwa 5 Stunden. Schaltet man nach dieser Vorbehandlung auf Druck, beispielsweise auf 15 at um, dann erhält man direkt maximalen Umsatz an den gewünschten Kohlenwasserstoffen. Beginnt man jedoch ohne Vorbehandlung sofort bei 15 at zu arbeiten, dann ist sogar nach mehreren Wochen der maximale Umsatz noch nicht erreicht.

Schliesslich sei erwähnt, dass zur Erzielung maximaler Ausbeuten im Druckbereich von 5 bis 50 at die Aufenthaltsdauer der Gase im Kontaktraum etwa entsprechend der Druckerhöhung erhöht werden muß.

Ausführungsbeispiel.

Als Kontakt wird ein durch thermische Zersetzung (bei Temperaturen bis etwa 300 °) aus Eisennitrat hergestellter Kontakt, der mit 1/4 % Kaliumkarbonat (bezogen auf Eisen) alkalisiert wurde, verwendet. Dieser Kontakt wird in gekörnter oder gepresster Form oder auch auf inerten Trägern in einen

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

Die Verwendung von Eisenkontakten anstelle der teuren Nickel- und Kobaltkontakte stellt an sich nur einen wirtschaftlichen Vorteil dar, ein neuer technischer Effekt wurde aber dadurch erreicht, daß es gelungen ist, durch die vorliegende Erfindung

kennzeichnenden Verfahrensmerkmale anstelle der bisher mit Eisenkontakten erreichten geringen Ausbeuten, die hinter denen der Cobaltkontakte weit zurück blieben, nunmehr ungefähr dieselben Ausbeuten, und zwar für besonders lange Betriebszeiten von mindestens einem halben Jahr zu erreichen.

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

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

Patentansprüche:

1.) Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff mittels Eisenkatalysatoren bei erhöhten Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass Gasgemische verwendet werden, die auf 1 Teil Wasserstoff 1 Teil Kohlenoxyd und darüber enthalten, dass hochaktive, durch Zersetzung von Eisenverbindungen erhaltene Katalysatoren oder Mischkatalysatoren Verwendung finden, dass die Drucke zwischen 2 und 100 at und die Temperaturen zwischen 230 und 320 ° C gewählt werden.

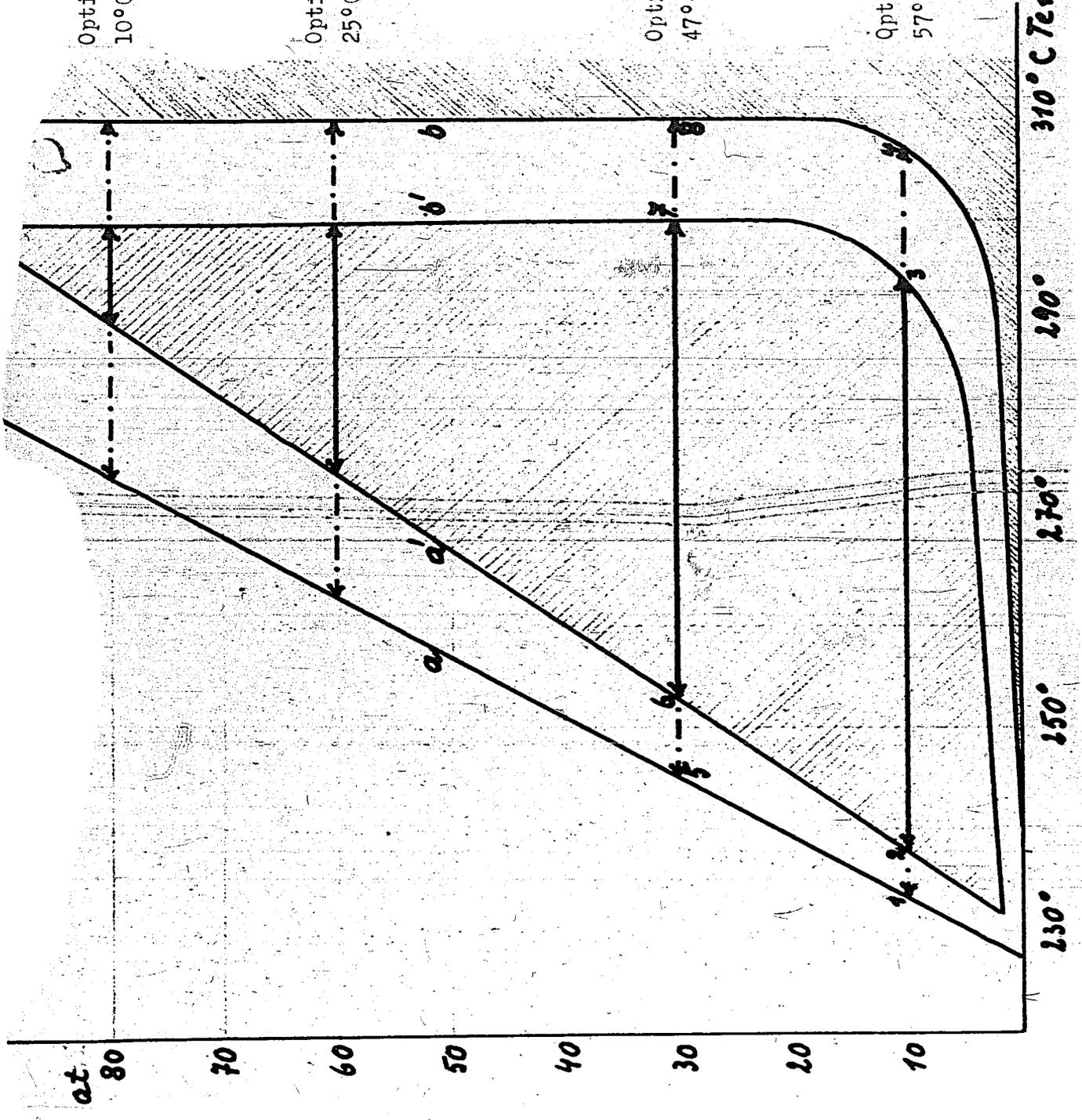
2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erreichung maximaler Ausbeuten an flüssigen Produkten Drucke zwischen 5 und 50 at verwendet werden.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Inbetriebnahme des Katalysators mit dem komprimierten Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemisch eine Vorbehandlung des Katalysators innerhalb oder ausserhalb des Kontaktapparates durchgeführt wird mit Kohlenoxyd enthaltendem Gas bei gewöhnlichem Druck oder bei einem anderen, der niedriger als der beabsichtigte spätere Arbeitsdruck ist.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass je höher der Arbeitsdruck ist, um so höher auch die Anfangstemperatur gewählt wird, die dann im Laufe der Betriebszeit immer so weit gesteigert wird, dass ein optimaler Kohlenoxydumsatz erreicht wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass je höher der Arbeitsdruck ist, um so höher auch die Aufenthaltsdauer der Gase gewählt wird.

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



Optimaler Arbeitsbereich
10°C = 4 Betriebswochen

Optimaler Arbeitsbereich
25°C = 10 Betriebswochen

Optimaler Arbeitsbereich
47°C = 19 Betriebswochen

Optimaler Arbeitsbereich
57°C = 23 Betriebswochen

130° 150° 270° 290° 310° C Temp.