

Herrn
Dr. Adolf Frank
Dillenseldorfer
Kloster Str. 31

-6014- 9. Mai 44

B./We.

Deutsche Patentmeldung Nr. 62439 IVa/10
betreffend zur Katalyse von Kohlenstoffdioxid
zweigtätigen Kohlenwasserstoffen von Dr. G. Fischer 1942

Unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 9. Mai 44, in dem Sie
Sich, sich wegen der Erfindernennung von etwas zu bedanken,
darüber zunächst mit Herrn Dr. Piculer unterreden müssen, Herr Dr. Piculer
ist z.Zt. in Urlaub und kommt am 15. ds. Mts. zurück.

Heil Hitler!

W. Edel

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND IS CONTROLLED NUMBERED
P. 6126 572 NID
NO PART OF THIS DOCUMENT IS TO BE MADE
PUBLIC OR DISCLOSED TO ANY PERSON
WHILE IT IS CONTROLLED NUMBERED
RECORDS OF THE ADMIRALTY
OFFICE

P. n
Dr. Adolf Frank, Patentanwalt
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf 10, Klever Straße 31

W-ju Fernruf:
32784

Studien- und Verwertungs- Düsseldorf, 9. Mai 1944
Gesellschaft m. b. H.,

Mülheim an der Ruhr
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Eingegangen:

22. MAI 1944

AM-1

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

In der Antwort erbeten

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6014

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 439 IVd/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen"
vom 5. November 1942.

In dem Ihnen als Abschrift vorliegenden
Amtsbescheid vom 27.9.43 wird noch die Einrei-
chung einer vorschriftsmäßigen Erfindernennung
gefordert.

Ich bitte mir diese bald mit einem Durch-
schlage für meine Akten zuzusenden. Als Muster
könnte die in Sachen der Patentanmeldung
St 62 438 IVd/12 o (6013) eingereichten Erfin-
dernennung dienen.-

Mit deutschem "Grüß I"

Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A.

G/0086

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf



Mitglied des VSHB

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

6014

Mein Schreiben vom Düsseldorf

Handwritten initials

br

13. November 1942

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung vom 3. November 1942
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen."

Die obige Patentanmeldung ging am
5. November 1942
beim Reichspatentamt ein und erhielt das Aktenzeichen
St 62 439 IVD/12 0.-

Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

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

Mülheim a. d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Heil Hitler !

Patentanwalt Dr. A. Frank

I. A. *Handwritten signature*

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen
6014

Mein Schreiben vom

Düsseldorf
5. November 1942

Betritt: Deutsche Patentanmeldung
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise
verzweigten Kohlenwasserstoffen"

Ich gestatte mir, Ihnen in obiger Sache meine Kosten-
rechnung zu überreichen.-

Heil Hitler!

A. Frank

Patentanwalt.

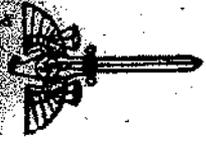
Postanschrift des Absenders:

Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

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

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

Anlage: Kostenrechnung



Mitglied des NSRB

Anzahl: 5
Datum: 1942

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Akt. Z.

Mein Schreiben vom Düsseldorf W
4. November 1942

Ihr Zeichen
Mein Zeichen
6014

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugeweise
verzweigten Kohlenwasserstoffen"

Hiermit überreiche ich Ihnen zwei Durchschläge der in-
zwischen eingereichten Anmeldeunterlagen für Ihre Akten.-

Heil Hitler!

Dr. Frank

Patentanwalt.

Postanschrift des Absenders:
Dr. A. Frank, Patentanwalt, Düsseldorf, Bismarckstraße 6

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

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

Anlagen: Anmeldeunterlagen
(doppelt).

Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen.

Das Patent (Patentanmeldung
St 61 125 IVd/12 c) und sein Zusatzpatent
(Patentanmeldung vom 3. November 1942) beziehen sich
auf ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Koh-
lenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Es wurde gefunden, daß man unter bestimmten
Bedingungen zu ähnlichen, beispielsweise für den Be-
trieb von Motoren wertvollen Kohlenwasserstoffen ge-
langen kann, wenn man nicht von Kohlenoxyd und Wasser-
stoff, sondern von Dimethyläther ausgeht, der bekannt-
lich leicht beispielsweise aus Methylalkohol herge-
stellt werden kann. Es ist also nach dem neuen Verfah-
ren zum Beispiel möglich, von Kohlenoxyd und Wasser-
stoff ausgehend an billigen Katalysatoren Methylalko-
hol bzw. Dimethyläther herzustellen und dann erst für
die Umwandlung des Dimethyläthers zu verzweigten Koh-
lenwasserstoffen die hierfür notwendigen verhältnis-
mäßig teuren Katalysatoren zu verwenden. Eine derarti-
ge Arbeitsweise führt zu einer Entlastung des für die
Bildung der Iso-Kohlenwasserstoffe notwendigen Kataly-
sators.

Für die Umwandlung von Dimethyläther zu Iso-Buten, Iso-Butan, höheren verzweigten aliphatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen, ist die Verwendung eines oxydischen Katalysators der 4., bzw. auch der 3. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise eines Thoriumkatalysators, notwendig, ferner das Arbeiten bei Temperaturen oberhalb von 300°, vorzugsweise bei 400 bis 500° und bei erhöhten Drucken, vorzugsweise bei Drucken oberhalb von 100 at. Besonders gute Ausbeuten werden bei 200 bis 500 at und höheren Drucken erhalten. Um ein Abklingen der Aktivität des Katalysators zu verhindern ist es zweckmäßig, den Dimethyläther in Gegenwart von Wasserstoff der Umsetzung zu unterwerfen.

Die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe aus Dimethyläther erschien überraschend, da auf Grund des Schrifttums wohl höhere Alkohole durch Wasserabspaltung über die Äther in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführt werden können, nicht aber Methylalkohol, der nur Dimethyläther, evtl. Methan, aber keine höheren Kohlenwasserstoffe liefert. (Siehe beispielsweise Sabatier, "Die Katalyse", deutsche Ausgabe der zweiten Auflage, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1927, Seite 207, Zeile 5 von oben und Zeile 5 von unten). Besonders überraschend schien es, daß bei der Umsetzung des Dimethyläthers nach dem vorliegenden Verfahren vornehmlich verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie Iso-Buten, Iso-Butan und entsprechende flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen.

Als ein spez. Katalysator für die Bildung höherer, vor allem verzweigter Kohlenwasserstoffe aus Dimethyläther hat sich das Thorium erwiesen. Es wird zweckmäßig durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen, Waschen, Trocknen und Körnen hergestellt. Das Trocknen wird vorteilhaft bei Temperaturen von 300 bis 400° durchgeführt. Seltene Erden, wie beispielsweise das Cer, liefern auch flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeuten sind jedoch geringer als beim Thorium, dasselbe gilt beispielsweise für das Zirkon. Auch Aluminium^{oxyd} liefert höhere Kohlenwasserstoffe, es neigt aber in verstärktem Maße zur Bildung von Methan und von Kohlenstoff. Typische Kontakte der Methanolsynthese, wie Zinkoxyd oder Chromoxyd, sind für das vorliegende Verfahren ungeeignet.

Ausführungsbeispiel

a) Über einen durch Fällung aus einer Thoriumnitratlösung mit Soda und darauffolgendes Waschen und Trocknen hergestellten gekörnten Thoriumkatalysator wurden Dimethyläther und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 5 bei einem Druck von 30 at und einer Temperatur von 450° geleitet. 12 % des Dimethyläthers wurden zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 15 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

b) Wurden die selben Ausgangsstoffe unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Beispiel a) bei 150 at über einen Thoriumkatalysator geleitet, dann wurden

25 % des Dimethyläthers zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 20 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

c) Unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den Beispielen a) und b) wurden bei einem Druck von 300 at 35 % zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 25 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Die Oktanzahlen der nach den Beispielen a) bis c) erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe lagen um 80. Sie waren bei den bei höheren Drucken erhaltenen Produkten etwas höher als bei den bei niedrigen Drucken erhaltenen. Durch Hydrierung der Benzine stiegen ihre Oktanzahlen auf 85 bis 90.-

fr

Patentansprüche

6014

5. November 1942

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyläther bei Temperaturen oberhalb von 300° , vorzugsweise bei 400 bis 500° und erhöhten Drucken an oxydischen Katalysatoren der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems der Elemente umgesetzt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Thoriumoxyd Verwendung findet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Dimethyläther in Gemisch mit Wasserstoff zur Umsetzung gebracht wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken von mehr als 100 at gearbeitet wird.-

6014

br

5. November 1942

Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen.

Das Patent (Patentanneldung
St 61 125 IVd/12 o) und sein Zusatzpatent
(Patentanneldung vom 3. November 1942) beziehen sich
auf ein Verfahren zur Herstellung von verzweigten Koh-
lenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Es wurde gefunden, daß man unter bestimmten
Bedingungen zu ähnlichen, beispielsweise für den Be-
trieb von Motoren wertvollen Kohlenwasserstoffen ge-
langen kann, wenn man nicht von Kohlenoxyd und Wasser-
stoff, sondern von Dimethyläther ausgeht, der bekannt-
lich leicht beispielsweise aus Methylalkohol herge-
stellt werden kann. Es ist also nach dem neuen Verfah-
ren zum Beispiel möglich, von Kohlenoxyd und Wasser-
stoff ausgehend an billigen Katalysatoren Methylalko-
hol bzw. Dimethyläther herzustellen und dann erst für
die Umwandlung des Dimethyläthers zu verzweigten Koh-
lenwasserstoffen die hierfür notwendigen verhältnis-
mäßig teuren Katalysatoren zu verwenden. Eine derarti-
ge Arbeitsweise führt zu einer Entlastung des für die
Bildung der Iso-Kohlenwasserstoffe notwendigen Kataly-
sators.

Für die Umwandlung von Dimethyläther zu Iso-Buten, Iso-Butan, höheren verzweigten aliphatischen und zyklischen Kohlenwasserstoffen, ist die Verwendung eines oxydischen Katalysators der 4., bzw. auch der 3. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise eines Thoriumkatalysators, notwendig, ferner das Arbeiten bei Temperaturen oberhalb von 300°, vorzugsweise bei 400 bis 500° und bei erhöhten Drucken, vorzugsweise bei Drucken oberhalb von 100 at. Besonders gute Ausbeuten werden bei 200 bis 500 at und höheren Drucken erhalten. Um ein Abklingen der Aktivität des Katalysators zu verhindern ist es zweckmäßig, den Dimethyläther in Gegenwart von Wasserstoff der Umsetzung zu unterwerfen.

Die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe aus Dimethyläther erschien überraschend, da auf Grund des Schrifttums wohl höhere Alkohole durch Wasserabspaltung über die Äther in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe überführt werden können, nicht aber Methylalkohol, der nur Dimethyläther, evtl. Methan, aber keine höheren Kohlenwasserstoffe liefert. (Siehe beispielsweise Sabatier, "Die Katalyse", deutsche Ausgabe der zweiten Auflage, Akad. Verlagsges., Leipzig, 1927, Seite 207, Zeile 5 von oben und Zeile 5 von unten). Besonders überraschend schien es, daß bei der Umsetzung des Dimethyläthers nach dem vorliegenden Verfahren vornehmlich verzweigte Kohlenwasserstoffe, wie Iso-Buten, Iso-Butan und entsprechende flüssige Kohlenwasserstoffe entstehen.

Als ein spez. Katalysator für die Bildung höherer, vor allem verzweigter Kohlenwasserstoffe aus Dimethyläther hat sich das Thorium erwiesen. Es wird zweckmäßig durch Fällung aus Thoriumsalzlösungen, Waschen, Trocknen und Körnen hergestellt. Das Trocknen wird vorteilhaft bei Temperaturen von 300 bis 400° durchgeführt. Seltene Erden, wie beispielsweise das Cer, liefern auch flüssige Kohlenwasserstoffe. Die Ausbeuten sind jedoch geringer als beim Thorium, dasselbe gilt beispielsweise für das Zirkon. Auch Aluminiumchlorid^{oxyd} liefert höhere Kohlenwasserstoffe, es neigt aber in verstärktem Maße zur Bildung von Methan und von Kohlenstoff. Typische Kontakte der Methanolsynthese, wie Zinkoxyd oder Chromoxyd, sind für das vorliegende Verfahren ungeeignet.

Ausführungsbeispiel

a) Über einen durch Fällung aus einer Thoriumnitratlösung mit Soda und darauffolgendes Waschen und Trocknen hergestellten gekörnten Thoriumkatalysator wurden Dimethyläther und Wasserstoff im Verhältnis 1 : 5 bei einem Druck von 30 at und einer Temperatur von 450° geleitet. 12 % des Dimethyläthers wurden zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 15 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

b) Wurden die selben Ausgangsstoffe unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Beispiel a) bei 150 at über einen Thoriumkatalysator geleitet, dann wurden

25 % des Dimethyläthers zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 20 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

c) Unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den Beispielen a) und b) wurden bei einem Druck von 300 at 35 % zu Iso-C₄-Kohlenwasserstoffen und 25 % zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

Die Oktanzahlen der nach den Beispielen a) bis c) erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe lagen um 80. Sie waren bei den bei höheren Drücken erhaltenen Produkten etwas höher als bei den bei niedrigen Drücken erhaltenen. Durch Hydrierung der Benzine stiegen ihre Oktanzahlen auf 85 bis 90.--

Patentansprüche

6014

Patentansprüche

1.) Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyläther bei Temperaturen oberhalb von 300° , vorzugsweise bei 400 bis 500° und erhöhten Drucken an oxydischen Katalysatoren der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems der Elemente umgesetzt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Thoriumoxyd Verwendung findet.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Dimethyläther in Gemisch mit Wasserstoff zur Umsetzung gebracht wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei Drucken von mehr als 100 at gearbeitet wird.

6014

br