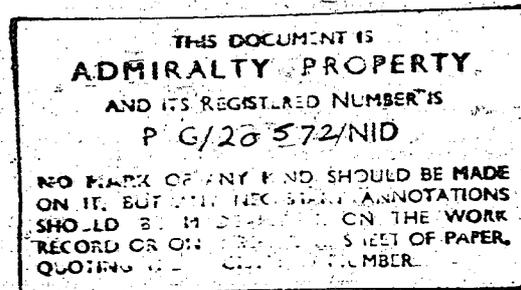


Herrn
Dr. Adolf Frank
Düsseldorf
Klever Str. 31



-6014-

9. Mai 44

L./Wa.

4. 7. 44

Deutsche Patentmeldung St 62 459 IVa/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise ver-
zweigten Kohlenwasserstoffen" vom 5. November 1942.

Unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 9. Mai ds. Jrs. bitten wir
Sie, sich wegen der Erfindernennung noch etwas zu gedulden, da wir
darüber zunächst mit Herrn Dr. Pichler sprechen müssen. Herr Dr. Pichler
ist z. Zt. in Urlaub und kommt am 15. ds. Mts. zurück.

Heil Hitler!

W. Cohn

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-Z

...sichen

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 Deutschen Gruß

Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A.

L. Wolf

*Waren mit die Erfin-
der?*

Cohen 1. III. 44

Kinder in Bildern

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt
Düsseldorf



Mitgl. des RSRB.

12

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

Fernruf:
32784

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H., Düsseldorf, 3. Mai 1944
M ü l h e i m R ü h r
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Eingegangen:
22. MAI 1944
AM 2

Ihr Zeichen Ihr Schreiben vom In der Antwort erbeten
Mein Zeichen Mein Zeichen

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

Hiermit übersende ich Ihnen Durchschlä-
ge einer Eingabe vom 23. April 1944 mit zwei Anla-
gen, bestehend aus einem neuen Patentanspruch so-
wie einem neuen, an die ursprüngliche Beschreibung
anzufügenden Beschreibungsteil.-

Heil Hitler!
Patentanwalt Dr. A. Frank
I.A. *Frank*

Anlagen:
3 Durchschläge.

*! Erforschung nachweisen
Pich*

Auf den Amtsbescheid vom 27. September 1943.

Hiermit wird das Einverständnis mit den Vorschlägen des vorstehenden Amtsbescheides erklärt. Es wird ein neuer Hauptanspruch überreicht, der entsprechend den Vorschlägen der Prüfungsstelle umgearbeitet worden ist. Hiermit soll aber keine Einschränkung des Schutzbegehrens etwa auf die im ursprünglichen Anspruch 2, 3 oder 4 beschriebenen Ausführungsformen der Erfindung erklärt werden, sondern lediglich eine Klarstellung des Erfindungsgedankens im Sinne der Ausführungen des Amtsbescheides vom 27.9.43. erfolgen.

Ferner wird ein neuer Beschreibungsabschnitt eingereicht, der ein weiteres Ausführungsbeispiel des neuen Verfahrens enthält.

In die zweite Zeile der Beschreibung soll das Aktenzeichen des Zusatzpatents (St 62 438 IVd/12 o) eingefügt werden.

Die vorschriftsmäßige Erfindernennung wird baldigst nachgereicht werden.

Es wird höflichst gebeten, die Verspätung der Erledigung des Amtsbescheides vom 27.9.43. nachzusehen, weil der unterzeichnete Vertreter im vergangenen Jahre durch Terrorangriffe zweimal sein Büro mit nahezu sämtlichen Akten verloren und inzwischen auch noch einen schweren Schlaganfall erlitten hat, von dem er sich jetzt erst langsam erholen kann.

Anlagen:

Neuer Patentanspruch (doppelt)

Patentanwalt

Neuer Beschreibungsteil (doppelt)

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

Neuer Patentanspruch 1

=====

"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyläther gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 300°, vorzugsweise bei 400-500° und erhöhtem Druck, vorzugsweise von mehr als 100 at, an oxydischen Katalysatoren der dritten und vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, besonders vorteilhaft an Thoriumoxyd umgesetzt wird."

St.62 439 IVd/12 o,Gr.1/02

den 23. April 1944.

Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H.

Neuer Beschreibungsteil, anzufügen an die ursprünglich eingereichte Beschreibung

Ausführungsbeispiel d

d) wurden unter denselben Bedingungen wie Beispiel a) anstelle von Dimethyläther und Wasserstoff, Dimethyläther und Stickstoff im Verhältnis 1 : 5 über den Kontakt geleitet, dann verliefen die Umsetzungen ähnlich wie bei Beispiel a). Der Umsatz fiel aber im Gegensatz zu Beispiel a) schon nach wenigen Stunden ab. Wurde jedoch abwechselndes Überleiten von Dimethyläther und Luft für eine ständige Regenerierung der Oberfläche des Katalysators gesorgt, dann konnte auch ohne Verdünnung des Dimethyläthers mit Wasserstoff die Umsetzung zu Iso-Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden.

---Patentanspruch

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

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

Fernruf:
32784

br

Düsseldorf, 19. Nov. 1943

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

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

Eingegangen:
19. NOV 1943
A. Z. [Signature]

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

In der Antwort erbeten

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

16.11.43

6014

27.10.43

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 439 IVa/12 o
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen"
vom 30. Juni 1943.

Auftragsgemäß habe ich dem Reichspatentamt
gegenüber die Erklärung abgegeben, daß das mit
obiger Anmeldung erstrebte Schutzrecht auf das
Generalgouvernement erstreckt werden soll.

Gleichzeitig übersende ich Ihnen meine Ko-
stenrechnung und bitte Sie höflich um Überwei-
sung des Betrages auf mein Postscheckkonto
Essen Nr. 394 55.-

Heil Hitler !

Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A. [Signature]

2 Anlagen:

Eingabendurchschlag
Kostenrechnung

Düsseldorf, den 18. November 1943
Klever Str. 31

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

Gitschiner Str. 97 - 103.

St 62 439 Ivd/12 o

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

"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen."

Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouvernement
gemäß § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943.

Hiermit wird gebeten, das mit obiger Anmeldung
erstrebte Schutzrecht auf das
Generalgouvernement
zu erstrecken.

Der Patentanwalt

Dr. A. Frank

Im Auftrage:

6014

br

THIS DOCUMENT IS
ADMIRALTY PROPERTY
AND ITS REGISTERED NUMBER IS
P G/20572/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

Herrn
Dr. Frank
Düsseldorf 10
Kleverstr. 31

30.3.44

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

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

In Sachen der obigen Anmeldung können wir uns mit den Vorschlägen des Vorprüfers vom 27. September 1943 einverstanden erklären. Der zusammengefasste Anspruch wird somit folgenden Wortlaut haben:

"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß Dimethyläther gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 300°, vorzugsweise bei 400 - 500° und erhöhtem Druck, vorzugsweise von mehr als 100 at, an oxydischen Katalysatoren der dritten und vierten Gruppe des periodischen Systems der Elemente, besonders vorteilhaft an Thoriumoxyd umgesetzt wird."

Eine Beschränkung auf eine Kombination der Ansprüche 1 und 3 dürfte nicht zweckmäßig sein, wenn auch praktisch sicher nur in Gegenwart von Wasserstoff gearbeitet werden dürfte. Wir schlagen vor, dem Wunsche des Reichspatentamtes entsprechend, das Ausführungsbeispiel noch um eine Ziffer d) zu ergänzen:

d) Wurden unter denselben Bedingungen wie bei Beispiel a) anstelle von Dimethyläther und Wasserstoff, Dimethyläther und Stickstoff im Verhältnis 1 : 5 über den Kontakt ge-

leitet, dann verliefen die Umsetzungen zunächst ähnlich wie bei Beispiel a). Der Umsatz fiel aber im Gegensatz zu Beispiel a) schon nach wenigen Stunden ab. Wurde jedoch durch abwechselndes Überleiten von Dimethyläther und Luft für eine ständige Regenerierung der Oberfläche des Katalysators gesorgt, dann konnte auch ohne Verdünnung des Dimethyläthers mit Wasserstoff die Umsetzung zu Iso-Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden.

Mit den besten Wünschen für eine baldige vollständige Genesung und

Heil Hitler!
Ihr sehr ergebener

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

16. November 1943

Herrn

Patentanwalt Dr. A. Frank

D ü s s e l d o r f

Kleverstr. 32

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 439 IVd/120
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugweise verzweigten Kohlenwasserstoffen."
Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouverne-
ment gemäss § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943.

Unter Bezug auf Ihr Schreiben vom 27.10.d.J. bitten wir
Sie, dem Reichspatentamt zu erklären, dass das mit obiger An-
meldung erstrebte Schutzrecht auf das Generalgouvernement er-
streckt werden soll.

Heil Hitler!

Dr. Adolf Frank
Patentanwalt
Düsseldorf

Düsseldorf, den 27. Oktober 1943
Klever Str. 31.

Werbung 1943

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

M ü l h e i m a.d. Ruhr,

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.



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

Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouvernement
gemäß § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943.

Durch Verordnung vom 30. Juni 1943 über das Patent-
und Gebrauchsmusterrecht im Generalgouvernement kann das mit
obiger Anmeldung erstrebte Schutzrecht durch eine dem Reichs-
patentamt gegenüber abzugebende schriftliche Erklärung auf das
Generalgouvernement erstreckt werden.

Falls Sie die Erstreckung auf das Generalgouvernement
wünschen, bitte ich um baldige Mitteilung.

Die Kosten würden sich für das erste Schutzrecht auf
RM. 10,00 und für jedes weitere ^{auf} je RM. 8,00 belaufen.-

Heil Hitler !

Patentanwalt

6014

br

Abschrift

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 27. Sept. 1943

St 62 439 IVd/12 o, Gr. 1/01

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

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend "Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen" eingegangen am 5. November 1942.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Nach dem beanspruchten Verfahren gelangt man zu für den Betrieb von Motoren wertvollen Kohlenwasserstoffen, wenn man Dimethyläther gegebenenfalls im Gemisch mit Wasserstoff bei Temperaturen oberhalb von 300°, vorzugsweise bei 400 bis 500° und erhöhtem Druck, vorzugsweise von mehr als 100 at, an oxydischen Katalysatoren der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems der Elemente, besonders vorteilhaft an Thoriumoxyd, umsetzt.

Entgegenstehendes konnte demgegenüber bisher nicht ermittelt werden.

Der Beschreibung nach ist die Mitverwendung von Wasserstoff anscheinend nicht nur vorteilhaft sondern in jedem Fall erforderlich. Trifft dies zu, so ist Patentanspruch 3 in Patentanspruch 1 mitaufzunehmen, andernfalls ist ein Beispiel unter Nichtmitverwendung von Wasserstoff nachzureichen, auch in diesem Falle Patentanspruch 3 zu streichen und wie am Anfang des Bescheides zusammengefaßt in Patentanspruch 1 einzufügen. Auch die Patentansprüche 2 und 4 können, wie oben beschrieben, mit dem Hauptanspruch vereint werden.

In der zweiten Zeile der Beschreibung ist das Aktenzeichen des Zusatzpatentes (wohl St 62 438 IVd/12 o) einzusetzen und schließlich ist die zu der Anmeldung gehörige vorschrittmäßige Erfindernennung einzureichen.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

gez. Dr. Roick

6014

br

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:
13. 11. 1942
AW



Mitglied des NSRB

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

Düsseldorf

br

6014

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. o.-

Postanschrift des Absenders:

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

Heil Hitler !

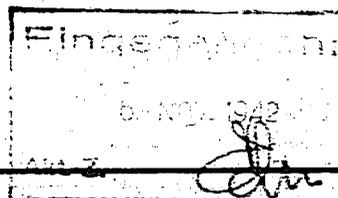
Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A. *AW*

Studien- und Verwertungs-
Gesellschaft m. b. H.,
Mülheim a.d. Ruhr,
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf



Mitglied des RPS

Ihr Zeichen: Ihr Schreiben vom: Mein Zeichen: 6014 Mein Schreiben vom: Düsseldorf
5. November 1942

Beitritt: Deutsche Patentanmeldung
"Verfahren zur katalytischen Herstellung von vorzugeweise
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

Fernruf: 23862

Dr. Adolf Frank Patentanwalt
Düsseldorf

Eingegangen:
5. NOV 1942



Mitglied des RPP

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben

Düsseldorf

W

6014

4. November 1942

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

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

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 . a . d . R u h r

Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Anlagen: Anmeldeunterlagen
(doppelt).

Fernruf: 23862

3. November 1942

Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugsweise verzweigten Kohlenwasserstoffen.

- - - - -

Das Patent (Patentanmeldung
St 61 125 IVd/12 o) 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}chlorid 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.-

Patentansprüche

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.-

3. November 1942

Verfahren zur katalytischen Herstellung von
vorzugweise verzweigten Kohlenwasserstoffen.

Das Patent (Patentanmeldung
St 61 125 IVd/12 o) 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.

6014

br

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 Drücken erhaltenen Produkten etwas höher als bei den bei niedrigen Drücken erhaltenen. Durch Hydrierung der Benzine stiegen ihre Oktanzahlen auf 85 bis 90.-

Patentansprüche

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.