

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt  
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

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

Fernruf: W-ju  
32784

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

Düsseldorf, 9. Mai 1944

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

In der Antwort erbeten

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6015

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62.589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopffesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

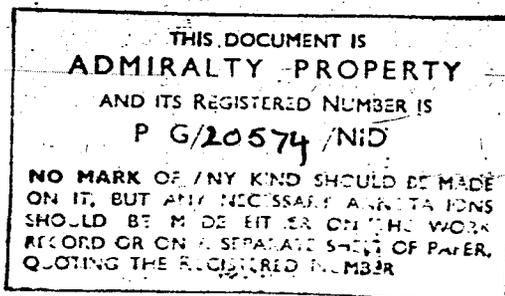
In obiger Sache habe ich die als Abschrift beigefügten  
Eingaben vom 30.3. und 20.4.44 an das Reichspatentamt gerichtet.  
Das Amt hat bisher noch nicht geantwortet. Ich habe eine Frist  
bis zum 23.7.44 vorgemerkt.

Gleichzeitig bitte ich Sie nochmals um Mitteilung, ob  
Sie die Beschaffung der im Amtsbescheid vom 4.2.44 genannten  
Schriftumsstelle "J. Schmidt Das Kohlenoxyd die Patenntabelle  
über Methanolkatalysatoren (Seite 106-110) durch mich wünschen  
oder ob Sie selbst in der Lage sind, sich diese zu beschaffen.  
Falls letzteres zutrifft, bitte ich um Zusendung eines Stückes  
für meine Akten.-

Mit Deutschem Gruß!

Patentanwalt Dr. A. Frank  
I.A.

2 Anlagen:  
Briefabschriften



Abschrift !  
-----

Düsseldorf, den 30. März 1944  
Klever Str. 31

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

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

St 62 589 IVd/12 o  
-----

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

Auf den Amtsbescheid vom 4. Februar 1944  
-----

In dem obigen Amtsbescheid ist dem Reichspatentamt offenbar ein Schreibfehler unterlaufen, da die vorgeschlagene Fassung des Anspruchs 2 unklar ist.

Es wird um Berichtigung der Anspruchsfassung gebeten.-

Der Patentanwalt

Dr. A. Frank

Im Auftrage:  


6015  
-----

br

Abschrift !  
-----

Düsseldorf, den 20. April 1944  
Klever Str. 31

Dr. Adolf Frank

Patentanwalt  
Düsseldorf

An das

Reichspatentamt,

B e r l i n SW 61  
-----

Gitschiner Str. 97 - 103

St-62 589 IVa/12 o  
-----

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

Auf den Amtsbescheid vom 4. Februar 1944  
-----

Da eine Antwort auf meine Anfrage vom 30. März  
ds.Js. bis heute noch nicht eingegangen ist, wird um eine

Nachfrist von etwa

drei Monaten.  
-----

gebeten.-

Der Patentanwalt

Dr. A. Frank

Im Auftrage:  


6015  
-----

br

22. 5. 44

L./wa. Stud.

Herrn  
Dr. Adolf Frank,  
Patentanwalt

Düsseldorfer  
Klever Strasse 31

Auf Ihr Schreiben vom 9. Mai 1944 - 6015 - teilen wir Ihnen mit, daß sich die Schriftumsstelle "J. Schmidt Das Kohlenoxyd." in unserer Bücherei befindet. Sie brauchen sich daher an die Literaturstelle nicht zu bemühen. Das Buch ist aber zur Zeit ausgeliehen. Nach seiner Rückkehr werden wir es Ihnen zur Verfügung stellen.

Heil Hitler!

14 Cohn

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt  
Düsseldorf



Mitglied des NSRE 28 FEB 1944

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

Fernruf:  
32784

Einreichungen:  
*[Handwritten signatures and stamps]*

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

Düsseldorf, 23. Februar 1944

Terminsache

Ihr Zeichen \_\_\_\_\_ Ihr Schreiben vom \_\_\_\_\_  
In der Antwort erbeten Mein Zeichen 6015  
Mein Schreiben vom \_\_\_\_\_

Betrifft: Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopffesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

In obiger Sache ist der als Abschrift beigelegte  
Amtsbescheid vom 4. Februar 1944 eingegangen, der bis zum  
23. April 1944

zu erledigen ist.

Falls Sie die Beschaffung der im Amtsbescheid  
angeführten Schrifttumsstelle durch mich wünschen, bitte  
ich um baldige Mitteilung.-

Heil Hitler !  
Patentanwalt Dr. A. Frank  
I.A. *[Handwritten signature]*

1 Anlage:  
-----  
Bescheidabschrift

*[Handwritten note:]*  
Büro Dr. Frank fragt  
den Patentamt an,  
ob Antrag in Ordnung  
sein soll, so daß er  
aufgegeben werden kann.

23.4.44

Abschrift!

Reichspatentamt

Berlin SW 61, den 4. Februar 1944

St 62 589 IVd/12 o

Studien- und Verwertungsges.

Auf die Eingabe vom 2. Oktober 1943.

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

Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Der Anspruch 1 ist gewährbar. Der Anspruch 2 ist unter Zusammenziehung mit Anspruch 3 auf Zinkoxyd als Zusatz zu beschränken. Hierfür wird folgende Fassung vorgeschlagen:

"Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kontakte mit einem vorzugsweise  $\text{chem}$  Gehalt an Aluminiumoxyd gegenüber geringerem Gehalt an Zinkoxyd."

Für Anspruch 4 genügt die Erwähnung in der Beschreibung, er ist daher zu streichen. In der Beschreibung ist der Absatz 2 auf Seite 1 zu streichen, da er nicht den Stand der Technik erläutert. Ebenso ist der Absatz 2 auf Seite 3 entsprechend der erforderlichen Beschränkung, da nur Zinkoxyd genannt ist und es nicht glaubhaft erscheint, daß alle Methanolbildner (vgl. z.B. J. Schmidt, "Das Kohlenoxyd", 1935, die Patent-tabelle über Methanolkatalysatoren (Seite 106 - 110) geeignet sind, entsprechend umzuformen.

Schließlich ist die vorschrittsmäßige Erfindernennung einzureichen.-

Prüfungsstelle für Klasse 12 o.

gez. J. Schmidt.

6015

br

Zur Patentanmeldung Nr.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es, gefunden zu haben, dass Thoriumoxyd, dessen Verwendung für die Herstellung verzweigter Kohlenwasserstoffe von den Patentanmeldern vorgeschlagen wurde, teilweise oder ganz durch billigere oxydische Kontakte ersetzt werden kann, falls das Verfahren unter bestimmten Bedingungen durchgeführt wird.

Diese Bedingungen bestehen erstens in der Verwendung eines Katalysators der eine Komponente enthält, die genügend wasserabspaltend wirkt, sodaß anstelle von sauerstoffhaltigen Verbindungen vorwiegend Kohlenwasserstoffe gebildet werden und zweitens in der Anwendung eines bestimmten oberhalb des Gebietes einer vorzugsweisen Entstehung von Methanol oder Dimethyläther liegenden Temperaturgebietes.

Als wasserabspaltend wirkende Komponente eignen sich neben Thoriumoxyd in erster Linie Aluminiumoxyd und weiterhin Wolframoxyd, Chromoxyd, das im A.P. ~~1746784~~<sup>1987884</sup> in Kombination mit Zink genannt ist, ist dagegen wie aus der Literatur bekannt als wasserabspaltender Kontakt weniger geeignet. So können beispielsweise nach Sabatier, und "die Katalyse" S. 212 aus der gleichen Menge Äthylalkohol bei 340 - 50° durch Überleiten über die nachfolgenden Kontakte je Minute die nachfolgenden Mengen an Äthylen erhalten werden:

Katalysator	ccm Äthylen/min.
$\text{ThO}_2$	31
$\text{Al}_2\text{O}_3$	21
$\text{W}_2\text{O}_5$	56
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	4

Es ist also nicht gleichgültig, welches Oxyd der 3. bis 6. Gruppe des periodischen Systems als 2. Katalysator-Komponente verwendet wird.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{W}_2\text{O}_5$  haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Neben dem geeigneten Katalysator wird ~~we~~ im Patentanspruch 1 der vorliegenden Anmeldung gefordert, daß das Verfahren bei Temperaturen durchgeführt werden muß, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methylalkohol oder Dimethyläther liegen.

Diese Temperaturen sind je nach der Aktivität des Katalysators verschieden. Die Verfahrens-Maßnahme besteht darin, daß die Arbeitstemperatur soweit gesteigert wird, bis anstelle von Alkohol unter Mitwirkung der wasserabspaltenden Katalysator-Komponente Kohlenwasserstoffe entstehen. An hochaktiven durch Fällung hergestellten Kontakten liegt das optimale Gebiet der Alkoholbildung beispielsweise bei 250 - 350° , das der Kohlenwasserstoffbildung dagegen bei 400 - 450° . An weniger aktiven Kontakten rückt das Alkoholgebiet in immer höhere Temperaturen. Kontakte, die bei 400- 450° noch vornehmlich Alkohole produzieren, bei welchen also die wasserabspaltend wirkende Komponente zu schwach ist, sind für das vorliegende Verfahren nicht geeignet. Au

Aus diesen Gründen überdecken sich scheinbar die Temperaturgebiete der Synthese von Alkoholen und der von Kohlenwasserstoffen. In Wirklichkeit liegt das Gebiet der Kohlenwasserstoff-Bildung oberhalb desjenigen der Alkoholbildung. Nur ist es von Fall zu Fall - je nach der Aktivität des Kontaktes und dem prozentualen Anteil der wasserabspaltend wirkenden Komponente - nicht das gleiche. Daher wurde sowohl bei unserer Anmeldung wie bei dem uns entgegengehaltenen Patent die Reaktionstemperatur für einen weiten Bereich angegeben, sodaß die Temperaturgrenzen sich scheinbar überschneiden.

Patentansprüche

1.) *zur Umsetzung* Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische <sup>(unter Temperatur)</sup> Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drücken, <sup>unter Temperatur</sup> dadurch gekennzeichnet, daß ~~die Umsetzung an~~ <sup>man als Katalysatoren</sup> wasserabspaltend wirkenden Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltener <sup>wählt und</sup> Erden, bei Drücken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber, bei <sup>erhöhten</sup> Temperaturen <sup>in welchem Katalysator als</sup> die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dymethyläther liegen, <sup>da man halt verbleibt</sup> d.h. oberhalb von ~~350°~~, vorzugsweise oberhalb von ~~400°~~, durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz <sup>von Methanol</sup> von Methanol <sup>in Methanolbildung</sup> bildenden Elementen, vorzugsweise Zinkoxyd, erhöht wird.

3.) ~~Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuss angewandt wird.~~

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.-

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt  
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

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

Fernruf: W-ju  
32784

Studien- und Verwertungs Gesellschaft m.b.H.,  
Düsseldorf, 8. Juli 1944

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

Eingegangen:  
17. JULI 1944  
Akt-Z.

Ihr Zeichen:                      Ihr Schreiben vom:                      In der Antwort erbeten  
Mein Zeichen: **5015**                      Mein Schreiben vom:

Betrifft:  
Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von kloppfesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

*Zu mir*  
Mit Schreiben vom 22.5.1944 stellten Sie mir die Beschaffung der Schriftumsstelle M. Schmidt, da Kohlenoxyd 1935 (Seiten 106 - 110) in Aussicht.

Ich gestatte mir, Sie hieran zu erinnern. Auf meine Ihnen vorliegenden Eingaben vom 30.3. und 20.4.44 hat das Reichspatentamt noch nicht geantwortet, so daß mit einer weiteren Verlängerung der von uns beantragten Nachfrist über den 23.7.44 hinaus gerechnet werden darf.-

Mit Deutschem Gruß!  
Patentanwalt Dr. A. Frank  
I.A. *Frank*

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien

Oberhausen-Holtien, 24. November 1943

Wir bestätigen, heute von der Studien- und  
Verwertungs-Gesellschaft, Mülheim-Ruhr, die Patentakten  
St 56 856 IVd/12o und St 60.409 IVd/12o zwecks Entnahme  
von Abschriften erhalten zu haben.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holtien  
Patentabteilung

*i. A. Schulz*

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt  
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

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

Fernruf: ju  
327 84

Studien- und Verwertungs, Düsseldorf, 14. Jan. 1944

Gesellschaft m. b. H.,

M ü l h e i m a. d. R u h r

Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

In der Antwort erbeten

Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

Mein Zeichen

Mein Schreiben vom

6015

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVd/12  
"Verfahren zur Herstellung von kloppfesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

Ihrem Wunsche entsprechend übersende ich  
Ihnen hiermit die Briefabschriften.

Der Betrag von RM 145,-- ist bereits gemäß  
meiner Bestätigung vom 13. November 1943 auf  
mein Postscheckkonto Essen 394 55 eingegangen.

Heil Hitler !

Patentanwalt Dr. A. Frank

A. *Frank*

4 Anlagen:

Abschriften

Dr. Adolf Frank, Patentanwalt  
Düsseldorf



Mitgl. des NSRB.

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

Fernruf: br  
32784

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.



Ihr Zeichen

Ihr Schreiben vom

16.11.43

In der Antwort erbeten

Mein Zeichen

6015

Mein Schreiben vom

27.10.43

Betrifft:

Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopfesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

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 Kostenrechnung und bitte Sie höflich um Überweisung des Betrages auf mein Postscheckkonto Essen Nr. 394 55.-

Heil Hitler !

Patentanwalt Dr. A. Frank

I.A. *Loebel*

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 62 589 Iva/12 o

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

"Verfahren zur Herstellung von  
kloppfesten 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:

6015

br

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

16. November 1943

Herrn  
Patentanwalt Dr. A. Frank  
Düsseldorf  
Kleverstr. 31

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVa/120  
"Verfahren zur Herstellung von kloppfesten Kohlen-  
wasserstoffen."  
Erstreckung des Schutzes auf das Generalgouvernement  
gemäss § 2 der Verordnung vom 30. Juni 1943.

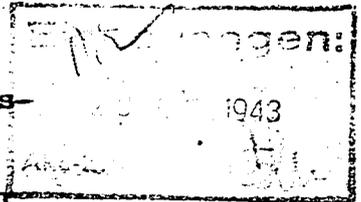
---

In Erledigung Ihres Schreibens vom 27.10.d.J. bitten  
wir Sie, dem Reichspatentamt zu erklären, dass das mit obiger  
Anmeldung erstrebte Schutzrecht auf das Generalgouvernement  
erstreckt werden soll.

Heil Hitler!

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

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



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

*Handwritten:*  
Broschüre  
(zum selbstständigen Studium  
Kohlenwasserstoffe)

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St. 62 589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopfesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 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.

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

Die Kosten würden für das erste Schutzrecht RM. 10,90  
und für jedes weitere je RM. 8,00 betragen.-

Heil Hitler !

Handwritten signature of Dr. Adolf Frank.

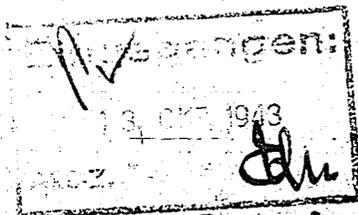
Patentanwalt

6015

br

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

Düsseldorf, den 8. Oktober 1943  
Klever Str. 31.



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

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

Betr.: Deutsche Patentanmeldung St 62 589 IVa/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von kloppfesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

Auf Grund der Besprechung vom 22. September 1943 mit  
Ihrem Herrn Dr. P i c h i e r habe ich die Eriedigung des  
Amtsbescheides vom 6. Mai 1943 vorgenommen.

Ich übersende Ihnen hiermit einen Durchschlag meines  
Schriftsatzes vom 2. Oktober 1943 sowie zwei Durchschläge der  
neuen Beschreibung mit neuen Patentansprüchen.

Gleichzeitig übersende ich Ihnen meine Kostenrechnung  
über RM. 145,00 und bitte Sie höflich um Überweisung auf mein  
Postscheckkonto Essen Nr. 394 52.-

Heil Hitler!

Dr. Frank

Patentanwalt

4 Anlagen:

- 1 Schriftsatzdurchschlag
- 2 Beschreibungsdurchschläge
- 1 Kostenrechnung

6015

Dr

Düsseldorf, den 2. Oktober 1943  
Klever Str. 31.

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

St 62 589 IVd/12 o

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

3 Anlagen: Vertreter-Vollmacht  
-----  
Neue Beschreibung mit Patentansprüchen (doppelt)

-----  
Auf den Amtsbescheid vom 6. Mai 1943  
-----

Hiermit wird die Vertreter-Vollmacht des Unter-  
zeichneten überreicht.

Gleichzeitig werden neue Unterlagen (Beschreibung  
und Ansprüche) mit der Bitte vorgelegt, sie der weiteren  
Prüfung zugrunde zu legen.

Die neuen Ansprüche sind unter Berücksichtigung  
des entgegengehaltenen Schrifttums (amerikanische Patent-  
schrift 1 746 781 und 1 984 884; deutsche Patentschrift  
622 595) so umgearbeitet worden, daß der Kern der Erfindung  
scharfer hervortritt. Diese beruht auf der überraschenden  
Erkenntnis, daß für gewisse Kontakte, die eine wasserab-  
spaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Tem-  
peraturgrenze besteht, unterhalb derer vorzugsweise sauer-  
stoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb die-  
ser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestig-  
keit erzeugt werden.

6015

- 2 -

-----  
-/br

Diese Temperaturgrenze liegt für Kontakte verschiedener Zusammensetzung verschieden hoch und kann - nachdem diese Erkenntnis jetzt gewonnen worden ist - für jeden Kontakt für bestimmte Betriebsbedingungen leicht durch Versuchsreihen ermittelt werden. Weder diese neue Erkenntnis noch der Vorschlag diese Erkenntnis in der gekennzeichneten Weise technisch zu verwerten, ist den Entgegenhaltungen zu entnehmen, so daß angesichts der außerdem auch noch entstehenden fortschrittlichen Neuwirkung die Voraussetzungen erfüllt sein dürften, die an eine patentfähige Erfindung gestellt werden müssen.

Die neue Beschreibung trägt dem durch den obigen Amtsbescheid nachgewiesenen Stande der Technik sowie den neuen Ansprüchen Rechnung.

Es wird geboten, die Patentfähigkeit der Erfindung etwa in der nun vorliegenden Unterlagenfassung anzuerkennen und das nachgesuchte Patent zu erteilen.

Sollte die Prüfungsstelle aber auch jetzt noch Bedenken gegen die Erteilung des nachgesuchten Patentbescheides haben, so wird vorsorglich um weiteren Bescheid gebeten, damit die Anmelderin Gelegenheit hat, einen Antrag auf Anhörung vor der Prüfungsstelle zu stellen.-

Patentanwalt

6015

2. 10. 1943

Abschrift 1

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

Düsseldorf, den 8. Oktober 1943  
Klever Str. 31

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 62 589 IVd/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopffesten  
Kohlenwasserstoffen" vom 14. Dezember 1942.

---

Auf Grund der Besprechung vom 22. September 1943 mit  
Ihrem Herrn Dr. P. i c h l e r habe ich die Erledigung des  
Amtsbescheides vom 6. Mai 1943 vorgenommen.

Ich übersende Ihnen hiermit einen Durchschlag meines  
Schriftsatzes vom 2. Oktober 1943 sowie zwei Durchschläge der  
neuen Beschreibung mit neuen Patentansprüchen.

Gleichzeitig übersende ich Ihnen meine Kostenrechnung  
über RM 145,-- und bitte Sie höflich um Überweisung auf mein  
Postscheckkonto Essen Nr. 394 55.-

Heil Hitler 1

gez. Dr. Frank

Patentanwalt

4 Anlagen:

- 1 Schriftsatzdurchschlag
- 2 Beschreibungsdurchschläge
- 1 Kostenrechnung

6015

br

Studien- und Verwertungsgesellschaft mbH.

**Geheim!** Mülheim-Ruhr, den 23.9.1943

Verfahren zur

1. Dies ist / kann ein Staatsgeheimnis nach § 88 RSIGG. sein.

2. Weitergabe nur verschlossen bei Post-  
Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen

3. Aufbewahrung unter Verantwortung des  
bereits bekannte Kohlenoxyd

Kohlenwasserstoffen

Es ist bei hohen Drucken und Temperaturen, beispielsweise bei Drucken bis 1000 at und darüber und bei Temperaturen von 200 bis 600° katalytisch zu behandeln, wobei man je Liter Kontakt und Stunde 10 000 Liter und mehr Synthesegas umsetzt und als Reaktionsprodukte in der Regel sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, vornehmlich Methanol, erhielt.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch katalytische Synthese an Thoriumoxyd klopffeste Kohlenwasserstoffe herzustellen (Patentanmeldungen St 61 125 IVd/120 und St 62 438 IVd/120). In diesen un veröffentlichten Anmeldungen wurden beispielsweise an durch Fällung hergestelltem Thoriumoxyd bei Temperaturen von 400 bis 500° und Drucken bis 1000 at bei einem stündlichen Gasdurchsatz, der dem 400- bis 1000-fachen des Kontaktvolumens entsprach, bis zu 150 g zum grossen Teil wertvoller verzweigter Kohlenwasserstoffe je Ncm CO-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt. Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Seltenheit der Kontaktsubstanz.

Es wurde nun gefunden, daß ein Teil des Thoriums oder auch das gesamte Thorium durch andere wasserabspaltend wirkende Verbindungen der Elemente der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems ersetzt werden kann, beispielsweise durch Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd oder seltene Erden, falls bei höheren Drucken gearbeitet wird. So konnten beispielsweise an Aluminiumoxyd und an Zirkonoxyd bei 150 at ähnliche Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wie an Thoriumoxyd bei 30 at.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß für gewisse Kontakte, die eine wasserabspaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Temperaturgrenze besteht,

unterhalb derer vorzugsweise sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb dieser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestigkeit erzeugt werden.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, bei Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumoxyd wasserabspaltend wirkende Verbindungen der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden zu wählen und bei Drucken oberhalb von 100 at vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen zu arbeiten, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegend ermittelt werden.

Die Arbeitstemperaturen, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen liegen, betragen in allen Fällen mehr als  $350^{\circ}$ , vorzugsweise mehr als  $400^{\circ}$ . Bei diesen Temperaturen werden unter den Bedingungen der vorliegenden Synthese vorzugsweise verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Menge der nebenher anfallenden ringförmigen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst der Naphthene und dann auch der Aromaten zu.

Weiter hat sich gezeigt, daß wesentlich bessere Ausbeuten an klopffesten Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, wenn den genannten Katalysatoren eine bei niedrigeren Temperaturen zur Methanolbildung neigende Komponente, vorzugsweise Zinkoxyd, zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft, wenn die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente, also beispielsweise das Aluminiumoxyd, Wolframoxyd usw. gegenüber der zur Bildung von Methanol neigenden Komponente (Zinkoxyd) gewichtsmässig im Überschuss vorhanden ist. Auf diese Weise wird die Bildung der Kohlenwasserstoffe anstelle von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen begünstigt, und es erübrigt sich die Anwendung allzuhoher Temperaturen, die zur Bildung grösserer Mengen an ringförmigen Verbindungen führen.

Zu besonders hohen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen gelangt man, wenn die beiden Kontaktkomponenten gemeinsam gefällt werden, beispielsweise Aluminium und Zink mit Soda aus der Lösung der Nitrate, oder mit Kohlensäure oder auch Schwefelsäure aus der Lösung von Aluminat und Zinkat.

#### Ausführungsbeispiel.

Für einen durch Fällung hergestellten Aluminiumoxyd-Zinkoxyd-Katalysator (4:1) wurde bei einem Druck von 300 at und einer Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases von 400 Litern je Liter Kontakt und Stunde eine unterhalb  $410^{\circ}$  liegende Temperatur als Grenztemperatur ermittelt, unterhalb derer überwiegend Alkoholbildung eintrat.

Leitete man bei 300 at unter den Bedingungen des Ermittlungsversuches, d.h. bei gleicher Kontaktzusammensetzung und Kontaktaktivität, gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases usw. bei einer Temperatur von  $410^{\circ}$  Wassergas über den Aluminium-Zinkoxyd-Katalysator, so entstanden 100 g Gasol- und flüssige Kohlenwasserstoffe je Ncbm inertfreies Ausgangsgas. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen; die  $C_4$ -Fraktion zu 80 % aus iso-Butan + iso-Buten.

#### Patentansprüche.

1). Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumkatalysatoren wasserabspaltend wirkende Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden wählt, und bei Drucken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen arbeitet, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegend ermittelt werden.

- 2). Verfahren nach Anspruch 1). dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz von unterhalb der ermittelten Synthesetemperatur zu Methanolbildung neigenden Elementen, vorzugsweise Zinkoxyd, erhöht wird.
- 3). Verfahren nach Anspruch 1). und 2). dadurch gekennzeichnet, daß die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuß angewandt wird.
- 4). Verfahren nach Anspruch 1). bis 3). dadurch gekennzeichnet, daß der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.

Abschrift !

Düsseldorf, den 2. Oktober 1943  
Kléver Str. 31.

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

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

St 62 589 IVd/12 o  
-----

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

3 Anlagen: Vertreter-Vollmacht  
----- Neue Beschreibung mit Patentansprüchen (doppelt)

Auf den Amtsbescheid vom 6. Mai 1943  
-----

Hiermit wird die Vertretervollmacht des Unterzeichneten überreicht.

Gleichzeitig werden neue Unterlagen (Beschreibung und Ansprüche) mit der Bitte vorgelegt, sie der weiteren Prüfung zugrunde zu legen.

Die neuen Ansprüche sind unter Berücksichtigung des entgegengehaltenen Schrifttums (amerikanische Patentschrift 1 746 781 und 1 984 884; deutsche Patentschrift ~~822 595~~) so umgearbeitet worden, daß der Kern der Erfindung schärfer hervortritt. Diese beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß für gewisse Kontakte, die eine wasserabspaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb derer vorzugsweise sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb dieser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestigkeit erzeugt werden.

6015  
-----

-/br

Diese Temperaturgrenze liegt für Kontakte verschiedener Zusammensetzung verschieden hoch und kann - nachdem diese Erkenntnis jetzt gewonnen worden ist - für jeden Kontakt für bestimmte Betriebsbedingungen leicht durch Versuchsreihen ermittelt werden. Weder diese neue Erkenntnis noch der Vorschlag, diese Erkenntnis in der gekennzeichneten Weise technisch zu verwerten, ist den Entgegenhaltungen zu entnehmen, so daß angesichts der außerdem auch noch entstehenden fortschrittlichen Neuwirkung die Voraussetzungen erfüllt sein dürften, die an eine patentfähige Erfindung gestellt werden müssen.

Die neue Beschreibung trägt dem durch den obigen Amtsbescheid nachgewiesenen Stand der Technik sowie den neuen Ansprüchen Rechnung.

Es wird gebeten, die Patentfähigkeit der Erfindung etwa in der nun vorliegenden Unterlagenfassung anzuerkennen und das nachgesuchte Patent zu erteilen.

Sollte die Prüfungsstelle aber auch jetzt noch Bedenken gegen die Erteilung des nachgesuchten Patentes haben, so wird vorsorglich um weiteren Bescheid gebeten, damit die Anmelderin Gelegenheit hat, einen Antrag auf Anhörung vor der Prüfungsstelle zu stellen.

gez. Dr. Frank

~~Patentanwalt~~

6015

2. 10. 1943

Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft m.b.H.,  
Mülheim a.d. Ruhr.

Verfahren zur Herstellung von klopffesten  
Kohlenwasserstoffen.

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, beispielsweise bei Drucken bis 1000 at und darüber und bei Temperaturen von 200 bis 500° katalytisch zu behandeln, wobei man je Liter Kontakt und Stunde 10 000 Liter und mehr Synthesegas umsetzt und als Reaktionsprodukte in der Regel sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, vornehmlich Methanol, erhielt.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch katalytische Synthese an Thoriumoxyd klopffeste Kohlenwasserstoffe herzustellen (Patentansmeldungen St 61 125 IVa/12 o und St 62 458 IVa/12 o). In diesen unveröffentlichten Anmeldungen wurden beispielsweise an durch Fällung hergestelltem Thoriumoxyd bei Temperaturen von 400 bis 500° und Drucken bis 1000 at bei einem stündlichen Gasdurchsatz, der den 500- bis 1000-fachen des Kontaktvolumens entspricht, bis zu 150 g aus einem großen Teil wertvoller verzweigter Kohlenwasserstoffe je Kubm CO-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt. Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Seltenheit der Kontaktsubstanz.

Es wurde nun gefunden, dass ein Teil des Thoriums oder auch das gesamte Thorium durch andere wasserabspaltend wirkende Verbindungen der Elemente der dritten bis sechsten

Gruppe des periodischen Systems er nicht wählen kann, beispielsweise durch Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd oder seltene Erden, falls bei höherem Druck gearbeitet wird. So konnten beispielsweise an Aluminiumoxyd und an Zirkonoxyd bei 150 at ähnliche Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wie an Thoriumoxyd bei 30 at.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß für gewisse Kontakte, die eine wasserabspaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb derer vorzugsweise sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb dieser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestigkeit erzeugt werden.

Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, bei Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumoxyd wasserabspaltend wirkende Verbindungen der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden zu wählen und bei Drucken oberhalb von 100 at vorzugsweise bei 200 bis 350 at und Temperaturen zu arbeiten, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegend ermittelt worden sind.

Die Arbeitstemperaturen, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen liegen, betragen in allen Fällen mehr als 350°, vorzugsweise mehr als 400°. Bestimmten Temperaturen werden unter

den Bedingungen der vorliegenden Synthese vorzugsweise vor-  
zugsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe gemischt. Bei noch  
höheren Temperaturen nimmt die Menge der nebenher anfallen-  
den ringförmigen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst der  
Naphthene und dann auch der Aromaten zu.

Es hat sich gezeigt, das wesentlich bessere  
Ausbeuten an aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhalten werden  
können, wenn den genannten Katalysatoren eine bei niedrige-  
ren Temperaturen zur Methanolbildung neigende Komponente,  
vorzugsweise Zinkoxyd, zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft,  
wenn die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente,  
also beispielsweise das Aluminiumoxyd, Sulfuroxyd usw.  
gegenüber der zur Bildung von Methanol neigenden Komponente  
(Zinkoxyd) gewichtsmäßig im Überschuss vorhanden ist. Auf  
diese Weise wird die Bildung der Kohlenwasserstoffe anstelle  
von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen begünstigt,  
und es erübrigt sich die Anwendung allzuhoher Temperaturen,  
die zur Bildung größerer Mengen an ringförmigen Verbindun-  
gen führen.

Zu besonders hohen Ausbeuten an Kohlenwasserstof-  
fen gelangt man, wenn die beiden Kontaktkomponenten gesein-  
sam gefällt werden, beispielsweise Aluminium und Zink mit  
Noda aus der Lösung der Nitrate, oder mit Kobaltsäure oder  
auch Schwefelsäure aus der Lösung von Aluminium und Zinkat.

#### Ausführungsbispiel.

Für einen durch Fällung hergestellten Aluminium-  
oxyd-Zinkoxyd-Katalysator (4 : 1) wurde bei einem Druck

von 300 at und einer Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases von 400 Litern je Liter Kontakt und Stunde einer unterhalb 410° liegende Temperatur als Grenztemperatur erreicht, unterhalb derer hauptsächlich Alkoholbildung eintritt.

Leitete man bei 300 at unter den Bedingungen des Kontaktversuchs, d. h. bei gleicher Kontaktausstattung und Kontaktaktivität, gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases usw. bei einer Temperatur von 410° Wassergas über den Aluminium-Nickoxyd-Katalysator, so entstanden 100 g Gasol- und flüssige Kohlenwasserstoffe je Kubm inertfreies Ausgangsgas. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum größten Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die C<sub>8</sub>-Fraktion zu 50 % aus Iso-Butan + Neo-Buten. -

Patentanprüche

Studien- und Verwertungs-  
Gesellschaft A.G.,  
Mülheim a. A. Ruhr.

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie versätigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Gasierung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gasierung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumkatalysatoren wasserabspaltend wirkende Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden wählt, und bei Drucken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen arbeitet, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethylether liegend ermittelt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz von unterhalb der sonstigen Synthesetemperatur zur Methanolbildung neigenden Elementen, vorzugsweise Zirkonoxyd, erhöht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuss angewandt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.

Abschrift I

Düsseldorf; den 8. Oktober 1943

Klever Str. 31

Dr. Adolf Frank  
Patentanwalt  
Düsseldorf

K o s t e n - R e c h n u n g

für: Studien- und Verwertungsgesellschaft m.b.H., Mülheim a.d. Ruhr

Okt. 2. Übernahme der Vertretung  
gemäß Gebührenordnung RM 90,--

Erladigung des Amtsbescheides  
vom 6. Mai 1943 durch Ausarbeitung und  
Einreichung einer neuen Beschreibung  
und Patentansprüche einschl. Beratung,  
Besprechung und Schreibgebühren " 55,--

RM 145,--

**Bezahlt**

Postscheckkonto: Essen 394 55

6015

br

23. September 1943

Herrn  
Patentanwalt Dr. A. Frank  
Düsseldorf  
Kleverstr. 31

Sehr geehrter Herr Dr. Frank!

Absprachegemäss übersende ich Ihnen anbei den Entwurf der Anmeldung St 62 589 IVa/120, wie wir ihn gestern gemeinsam in Düsseldorf ausgearbeitet haben. Weiterhin übersende ich Ihnen eine Abschrift der ursprünglichen Unterlagen der Anmeldung und des Bescheides des Reichspatentamtes vom 6. Mai d. J.

Mit freundlichen Grüßen und

Heil Hitler!  
Ihr sehr ergebener

Anlagen.

E n t w u r f !

Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen.

Es ist bereits bekannt, Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, beispielsweise bei Drucken bis 1000 at und darüber und bei Temperaturen von 200 bis 600° katalytisch zu behandeln, wobei man je Liter Kontakt und Stunde 10 000 Liter und mehr Synthesegas umsetzte und als Reaktionsprodukte in der Regel sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, vornehmlich Methanol, erhielt.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch katalytische Synthese an Thoriumoxyd klopffeste Kohlenwasserstoffe herzustellen (Patentanmeldungen St 61 125 IVd/120 und St 62 438 IVd/120). In diesen unveröffentlichten Anmeldungen wurden beispielsweise an durch Fällung hergestelltem Thoriumoxyd bei Temperaturen von 400 bis 500° und Drucken bis 1000 at bei einem stündlichen Gasdurchsatz, der dem 400- bis 1000-fachen des Kontaktvolumens entsprach, bis zu 150 g zum grossen Teil wertvoller verzweigter Kohlenwasserstoffe je Norm CO-H<sub>2</sub>-Gemisch erzeugt. Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Seltenheit der Kontaksubstanz.

Es wurde nun gefunden, dass ein Teil des Thoriums oder auch das gesamte Thorium durch andere wasserabspaltend wirkende Verbindungen der Elemente der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems ersetzt werden kann, beispielsweise durch Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd oder seltene Erden falls bei höheren Drucken gearbeitet wird. So konnten beispielsweise an Aluminiumoxyd und an Zirkonoxyd bei 150 at ähnliche Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erzielt werden, wie an Thoriumoxyd bei 30 at.

Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass für gewisse Kontakte, die eine wasserabspaltend wirkende Komponente enthalten müssen, eine Temperaturgrenze besteht

unterhalb derer vorzugsweise sauerstoffhaltige Verbindungen entstehen, während oberhalb dieser Grenze Kohlenwasserstoffe von besonderer Klopffestigkeit erzeugt werden.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, bei Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumoxyd wasserabspaltend wirkende Verbindungen der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden zu wählen und bei Drucken oberhalb von 100 at vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen zu arbeiten, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegend ermittelt werden.

Die Arbeitstemperaturen, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen liegen, betragen in allen Fällen mehr als 350°, vorzugsweise mehr als 400°. Bei diesen Temperaturen werden unter den Bedingungen der vorliegenden Synthese vorzugsweise verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Menge der nebenher anfallenden ringförmigen Kohlenwasserstoffe, und zwar zunächst der Naphthene und dann auch der Aromaten zu.

Weiter hat sich gezeigt, dass wesentlich bessere Ausbeuten an klopffesten Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, wenn den genannten Katalysatoren eine bei niedrigeren Temperaturen zur Methanolbildung neigende Komponente, vorzugsweise Zinkoxyd, zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft, wenn die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente, also beispielsweise das Aluminiumoxyd, Wolframoxyd usw. gegenüber der zur Bildung von Methanol neigenden Komponente (Zinkoxyd) gewichtsmässig im Überschuss vorhanden ist. Auf diese Weise wird die Bildung der Kohlenwasserstoffe anstelle von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen begünstigt, und es erübrigt sich die Anwendung allzuhoher Temperaturen, die zur Bildung grösserer Mengen an ringförmigen Verbindungen führen.

Zu besonders hohen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen gelangt man, wenn die beiden Kontaktkomponenten gemeinsam gefällt werden, beispielsweise Aluminium und Zink mit Soda aus der Lösung der Nitrate, oder mit Kohlensäure oder auch Schwefelsäure aus der Lösung von Aluminat und Zinkat.

#### Ausführungsbeispiel.

Für einen durch Fällung hergestellten Aluminiumoxyd-Zinkoxyd-Katalysator ( 4 : 1 ) wurde bei einem Druck von 300 at und einer Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases von 400 Litern je Liter Kontakt und Stunde eine unterhalb 410° liegende Temperatur als Grenztemperatur ermittelt, unterhalb derer überwiegend Alkoholbildung eintrat.

Leitete man bei 300 at unter den Bedingungen des Ermittlungsversuches, d.h. bei gleicher Kontaktzusammensetzung und Kontaktaktivität, gleicher Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases usw. bei einer Temperatur von 410° Wassergas über den Aluminium-Zinkoxyd-Katalysator, so entstanden 100 g Gasol- und flüssige Kohlenwasserstoffe je Neben inertfreies Ausgangsgas. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum grössten Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die C<sub>4</sub>-Fraktion zu 80% aus iso-Butan + iso-Buten.

#### Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken und Temperaturen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Umsetzung als Katalysator neben oder anstelle von Thoriumkatalysatoren wasserabspaltend wirkende Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltene Erden wählt, und bei Drucken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber bei Temperaturen arbeitet, die für jeden Katalysator als oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegend ermittelt werden.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz von unterhalb der ermittelten Synthesetemperatur zu Methanolbildung neigenden Elementen, vorzugsweise Zinkoxyd, erhöht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.) dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuss angewandt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.) dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.

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

27. September 1943

Herrn

Patentanwalt Dr. Adolf Frank

D ü s s e l d o r f  
Kleverstrasse 31

Betr.: St 62 589 IVd/120.

"Verfahren zur Herstellung von klopfesten Kohlenwasser-  
stoffen." (6015).

---

Anliegend übersenden wir Ihnen die uns eingereichte  
Vertretervollmacht unterschrieben wieder zurück.

Heil Hitler!

Anlage.

Dr. Adolf Frack  
Patentanwalt  
Düsseldorf

Düsseldorf, den 22. September 1943  
Klever Str. 31

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 62 589 IVa/12 o  
"Verfahren zur Herstellung von klopfesten  
Kohlenwasserstoffen ....."

Auf Grund der heutigen Besprechung mit Ihrem Herrn  
Dr. Pichler habe ich mich zu Ihrem Vertreter bestellt und vor-  
sorglich um einen Monat Nachfrist zur Erledigung des Amtsbe-  
scheides vom 6. Mai 1943 gebeten.

Gleichzeitig übersende ich Ihnen mit der Bitte um  
Unterfertigung und Rücksendung eine Vertretervollmacht.-

Heil Hitler !



Patentanwalt

1 Anlage !

Vollmacht

6015

-/ju

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

13.7.43

An das  
Reichspatentamt,  
Gitschinerstrasse 37 - 105.  
Berlin A M 61

Betr.: Aktenssachen St 62 589 IVa/12 o

In Anbetracht der Tatsache, dass das Büro unseres Patentbearbeiters bei einem der letzten Luftangriffe zerstört worden ist, bitten wir, uns für die Beantwortung des Bescheides von 6. Mai 1943 - hier eingekommen am 25. Mai 1943 - eine Frist von zwei Monaten, und zwar bis zum 25. September d.J. zu bewilligen. Wenn wir keine gegenteilige Nachricht erhalten, nehmen wir an, dass die erbatene Frist gewährt worden ist.

# Reichspatentamt

Offenzeichen: St 62 589 IVd/12 o

Anmelder: .....

F  
Berlin SW61, den 6. Mai 1943  
Gieschiner Straße 97-103  
Telefon: 17 48 21

In  
Firma Studien- und Verwertungs-

Gesellschaft m.b.H.

Vorstehende Angaben sind bei allen Eingaben  
und Zahlungen erforderlich.

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

Wilm. 25. 5. 43 Mülheim-Ruhr,  
Kaiser Wilhelm Platz 2.

In Sachen der Patentanmeldung, betreffend  
" Verfahren zur Herstellung von kloppfesten Kohlenwasserstoffen ",  
eingegangen am 14. Dezember 1942.

Nachstehend wird das Ergebnis der in Klasse 12 o durch-  
geführten Prüfung mit der Aufforderung mitgeteilt, binnen  
zwei Monaten  
sich zu äußern. - Die Frist beginnt mit der Zustellung.

Aus der amerikanischen Patentschrift 1 746 781, beson-  
ders Seite 3, Zeile 23 - 71, ist es bekannt, Kohlenoxyd und  
Wasserstoff über Katalysatoren, die wasserabspaltende wirkende  
Oxyde aus Elementen der 3. bis 6. Gruppe des periodischen Systems  
und Zinkoxyd, also einem typischen Methanolbildner,  
bei Drucken von 100 at und mehr und Temperaturen ober-  
halb 350° umzusetzen. Ähnliche Verfahrensbedingungen  
G.D.G.  
Kgl. Pat. 44  
11.1938.40000

-/-

sind aus der deutschen Patentschrift 622 595 bekannt, aus der amerikanischen Patentschrift 1 984 884 ist weiter die Methanolsynthese an Zinkoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren bekannt, die Chromoxyd im Überschuß enthalten. Diesen Patentschriften gegenüber wäre der Anmeldungsgegenstand durch Verfahrensmaßnahmen abzugrenzen, da sonst nicht erkennbar ist, inwiefern unter gleichen Bedingungen beim Bekannten Methanol beim vorgeschlagenen Verfahren jedoch Kohlenwasserstoffe erhalten werden sollen.

Auf Grund der derzeitigen Unterlagen kann die Bekanntmachung nicht in Aussicht gestellt werden.

Prüfungsstelle für Klasse 12 o

*J. Schmidt*

Dr. J. Schmidt

Patentschriften am 5.6. bestellt



13. Dezember 1942.

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

Anliegend übersenden wir in doppelter Ausfertigung eine Patentanmeldung, betr. "Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen" und beantragen, darauf ein Patent auf unseren Namen zu erteilen.

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

Eine Erfinder-Benennung wird beigelegt.

Wir bitten, den Eingang der Patentanmeldung auf anliegendem Vordruck unter Benutzung des ebenfalls beiliegenden Freiumschlages zu bestätigen.

13. Dezember 1942.

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

Betr. Erfinder-Benennung.

Als Erfinder des von uns unter dem Datum vom  
13. Dezember 1942 angemeldeten "Verfahrens zur Herstellung  
von kloppfesten Kohlenwasserstoffen" benennen wir die  
Herren

Direktor Professor Dr. Franz Fischer, Geh.Reg.Rat,  
Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2,

Abteilungsvorsteher Dr. Helmut Pichler,  
Mülheim-Ruhr, Lembkestrasse 6 und

Dr. Karl-Heinz Ziesecke, Mülheim-Ruhr, Kampstrasse 15.

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

Die Erfindung ist im Kaiser-Wilhelm-Institut für  
Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr gemacht worden. Alle in die-  
sem Institut gemachten Erfindungen stehen rechtlich und wirt-  
schaftlich uns zu. Dies ergibt sich aus

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

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. Helmut Pichler vom 23.  
Juni 1942 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung  
in Mülheim-Ruhr,

dem Anstellungsvertrag des Herrn Dr. K.-H. Ziesecke vom 5. Ja-  
nuar 1940 mit dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung  
in Mülheim-Ruhr

und der Satzung unserer Gesellschaft vom 26. Oktober 1925.

Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasser-  
stoffen.

Es wurde bereits vorgeschlagen, aus Kohlenoxyd und Wasserstoff durch katalytische Synthese an Thoriumoxyd klopffeste Kohlenwasserstoffe herzustellen (Patentanmeldungen St. 61 125 IVd/120 und St. 62 438 IVd/120). Der Nachteil dieser Verfahrensweise liegt in der Seltenheit der Kontaksubstanz.

Es wurde nun gefunden, dass ein Teil des Thoriums oder auch das gesamte Thorium durch andere wasserabspaltend wirkende Verbindungen der Elemente der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems ersetzt werden kann, beispielsweise durch Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd oder seltene Erden, falls bei höheren Drucken gearbeitet wird. So konnten beispielsweise an Aluminiumoxyd und an Zirkonoxyd bei 150 at ähnliche Ausbeuten an verzweigten Kohlenwasserstoffen erzielt werden wie an Thoriumoxyd bei 30 at.

Als besonders günstig für die Durchführung des vorliegenden Verfahrens haben sich Drucke von 200 bis 500 at erwiesen. Es können aber auch noch höhere Drucke angewandt werden.

Die Arbeitstemperaturen sind von Kontakt zu Kontakt nicht dieselben. Sie müssen aber oberhalb des Gebietes ~~einer bevorzugten Bildung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen~~ liegen, d.h. in allen Fällen oberhalb von 350 °, vorzugsweise bei 400 bis 450 °. Bei diesen Temperaturen werden vorzugsweise verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Menge der nebenher anfallenden ringförmigen Kohlenwasserstoffen, und zwar zunächst der Naphthene und dann auch der Aromaten zu.

Weiter hat sich gezeigt, dass wesentlich bessere Ausbeuten an klopffesten Kohlenwasserstoffen erhalten werden können, wenn den genannten Katalysatoren eine bei niedrigeren Temperaturen zur Methanolbildung neigende Komponente, vorzugsweise Zinkoxyd, zugesetzt wird. Es ist vorteilhaft,

wenn die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente, also beispielsweise das Aluminiumoxyd, Wolframoxyd usw. gegenüber der zur Bildung von Methanol neigenden Komponente (Zinkoxyd) gewichtsmäßig im Überschuf, am besten in hohem Überschuf vorhanden ist. Auf diese Weise wird die Bildung der Kohlenwasserstoffe anstelle von sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen begünstigt und es erübrigt sich, die Anwendung allzu hoher Temperaturen, die zur Bildung grösserer Mengen an ringförmigen Verbindungen führen.

Zu besonders hohen Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen gelangt man, wenn die beiden Kontaktkomponenten gemeinsam gefällt werden, beispielsweise Aluminium und Zink mit Soda aus der Lösung der Nitrate oder mit Kohlensäure oder auch Schwefelsäure aus der Lösung von Aluminat und Zinkat.

#### Ausführungsbeispiel.

Über einen durch Fällung hergestellten Aluminiumoxyd-Zinkoxyd-Katalysator (4 : 1) wurde bei einem Druck von 300 at und einer Temperatur von 410 ° Wassergas geleitet.

Es entstanden 100 g Gasol- und flüssige Kohlenwasserstoffe je Norm inertfreies Ausgangsgas. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe bestanden zum grössten Teil aus verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die C<sub>4</sub>-Fraktion zu 80 % aus Isobutan + Isobuten.

#### Patentansprüche.

1.) Verfahren zur Herstellung von klopffesten Kohlenwasserstoffen, wie verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, durch katalytische Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei hohen Drucken, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung an wasserabspaltend wirkenden Katalysatoren der dritten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Aluminiumoxyd, Wolframoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd oder seltenen Erden, bei Drucken oberhalb von 100 at, vorzugsweise bei 200 bis 500 at und darüber, bei Temperaturen, die oberhalb des Gebietes einer bevorzugten Bildung von Methanol oder Dimethyläther liegen, d.h. oberhalb von 350 °, vorzugsweise oberhalb von 400 °, durchgeführt wird.

2.) Verfahren nach Anspruch 1.), dadurch gekenn-

zeichnet, dass die Aktivität der Katalysatoren durch Zusatz von Methanol bildenden Elementen, vorzugsweise Zinkoxyd, erhöht wird.

3.) Verfahren nach Anspruch 1.) und 2.), dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabspaltend wirkende Katalysatorkomponente im Überschuß angewandt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1.) bis 3.), dadurch gekennzeichnet, dass der Mischkontakt durch gemeinsame Fällung der Komponenten hergestellt wird.