

26. November 1941.

41/21/4

3446 - 30/5 01 - 59

Herrn Dr. H a m p e l .

001027

Betrifft: R 433 - Aromatisierungs-Chromoxyd-Kontakte mit Aktivatorzusatz.

Bezüglich der Versagung von Anspruch 1 und 2 obiger Anmeldung wäre evtl. noch folgendes zu erwidern.

Aus dem brit. Patent 349 444, S. 4, Zeile 10-14, war nicht zu entnehmen, daß Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakte mit über 30 % Chromoxyd für die Aromatisierung besonders vorteilhaft sind, da die angegebenen Kontakte alle erheblich unter 10 % an aktiver Substanz enthalten. Ferner sind sämtliche UOP-Anmeldungen auf einen Aktivatorgehalt erheblich unter 10 % abgestellt. Vergleichsversuche unsererseits haben ergeben und sind in jüngster Zeit durch eine Anzahl von Literaturzitate (s. beispielsweise Zeitschriften-Referate von Dr. Zilly) bestätigt worden, daß Kontakte mit erhöhtem Cr_2O_3 -Gehalt (ca. 30 - 50 %) in der Aromatisierung wesentlich bessere Ergebnisse zeitigen als solche mit geringem Cr_2O_3 -Gehalt. Die im Versagungsbescheid aufgestellte Behauptung, daß "bei Verwendung von Aktivatoren das Verhältnis der Grundstoffe (Chromoxyd und Aluminiumoxyd) auf das Optimum abgestellt werden muß", kann also in der engl. Patentschrift 349 444 nicht als erfüllt angesehen werden. Zwar ist in der gleichen Patentschrift (Seite 2, Zeile 74-81) ein aus reinem Chromoxyd und Borsäure bestehender Kontakt beschrieben, doch ist nach unseren Erfahrungen ein solcher Kontakt bezüglich der Regenerierung viel empfindlicher als ein solcher, der mit Al_2O_3 stabilisiert ist, außerdem sinkt im Dauerversuch die Aktivität im ersten Falle viel rascher ab. Zudem haben eigene Versuche ferner ergeben, daß der Borsäure zu mindest keine erhebliche aktivierende Wirkung zukommt.

Bezüglich Anspruch 3 geht aus dem Schriftwechsel mit dem Reichspatentamt hervor, daß der Schwerpunkt auf den aktivierenden Zusatz von Mangan und Thorium gelegt worden ist.

Durchschrift

- 2 -

Demgegenüber ist festzustellen, daß die wichtigsten aktivierenden Bestandteile nicht Mangan und Thorium darstellen, sondern Nickel und Kobalt. Eine Versuchsreihe, die mit steigenden Mengen Nickel und Mangan als aktivierende Substanz durchgeführt wurden, ergaben bei sonst gleichen Bedingungen folgende Ergebnisse:

- 1.) ohne Aktivator 54 Vol.-% Aromaten,
- 2.) mit 6 % Nickel u. 1 % Mangan 64 Vol.-% Aromaten,
- 3.) mit 9 % Nickel und 1,5 % Mangan 68 Vol.-% Aromaten.

Es ist in der Literatur bekannt, Nickel bei tiefen Temperaturen als Hydrierungskatalysator und bei höheren Temperaturen als Dehydrierungs- und auch Aromatisierungskatalysator zu verwenden. Zum Beispiel hat sich die U.O.P. einen Kontakt schützen lassen, der aus Nickel und Al_2O_3 besteht und bei ca. 350° ungefähr 20 % Aromaten bei Octan als Einsatzprodukt ergeben soll. Solche Kontakte bei noch höheren Temperaturen, beispielsweise über 450° , einzusetzen, ist unzweckmäßig, da es ebenfalls bekannt ist, daß Nickel in diesen Temperaturbereichen außerordentlich zur Zerstörung der eingesetzten Kohlenwasserstoffe und starker Kohlenstoffbildung neigt. Es war also überraschend, daß Nickel und sinngemäß ebenso Kobalt als aktivierende Zusätze zu Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten eine, wie aus voranstehendem Beispiel hervorgeht, beträchtlich höhere Ausbeute an Aromaten lieferten, ohne daß Nebenreaktionen im gesteigerten Maße auftraten. Mangan beim Nickel und Thorium beim Kobalt besitzen in der vorliegenden Erfindung nur den Charakter von Stabilisatoren für die aktivierenden Zusätze. Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte mit einem Zusatz von nur Manganoxyd oder Thoriumoxyd ergaben keine erhöhten Aromatengehalte im Flüssigprodukt.

Da aus dem ablehnenden Bescheid des Reichspatentamtes hervorgeht, daß eine Beschränkung auf Kobalt und Nickel als aktivierende Substanz ohne weiteres möglich erscheint, dürfte zumindest dieser Teil der Anmeldung noch zu retten sein.