

1132 201132

24

An das  
Reichspatentamt,

Berlin SW 61  
Gitschiner Str. 97-103

20. April 1944

2.11.43 Pat. Abt. F8/Sa.  
R 897

Betrifft: Anmeldung R 116 956 IV/23b

In der Anlage wurden in doppelter Ausfertigung zwei Patentansprüche überreicht. Der Anspruch 1 hat eine Fassung erhalten, die den Anforderungen des § 26 des Patentrechts genügt.

Das jetzige Patentbegehren ist auch aus der zusammenfassenden Betrachtung der beiden entgegengesetzten Entgegenstellungen Patentschriften 856 183 und 856 242 nicht zu entnehmen.

Nach der erwähnten Literaturstelle werden Katalysatoren aus Aluminiumoxiden durch Fällung mit Säure und Filtration hergestellt. Ein grundlegender Unterschied der beiden beschriebenen Verfahren besteht darin, daß nach Seite 2, Zeile 28 und 29 die Entgegenhaltung so gearbeitet werden soll, daß nur oder wenig körnige Niederschläge entstehen sollen. Nach dem erwähnten Verfahren wird dagegen besonderer Wert darauf gelegt, daß durch Fällung erhaltenes Aluminiumhydroxid auch im Grobstaub von der Filterpresse in einer Form abfällt, die an die Konsistenz von der Hoffmann-Stärke erinnert und auch wie diese Stoffe in einem unfühleren Puder zwischen den Fingern zerfällt. Es finden sich in der Entgegenhaltung vier allein nicht die Vorschriften über das Verdünnungsverhältnis, den Alkaligehalt, die Temperatur der Fällungslösung, die ein wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Verfahren sind. Ein wesentlicher Unterschied besteht darin, daß das angefallene Aluminiumhydroxid der Entgegenhaltung bei einer Temperatur in der Größenordnung etwa 400 bis 500°C und über eine solche Dauer erhitzt wird, daß es in eine nicht weiter zu oxidierenden Aluminiumoxyd-Dünster Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur weiter gelassenes katalytisches Produkt einen Wassergehalt von etwa 5 bis 10 % haben und in einer bestimmten Menge des Katalysators der Formel  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  oder  $Al_2O_3(OH)_2$  entsprechen. In Substanz

Durchschiff

findet nach der Befindung die Kalkinierung des in der angegebenen Weise ausgefallten und ausgewaschenen Aluminiumhydrats bei einer Temperatur von 700° statt, die mindestens 2 Stunden lang gehalten wird. Es kann zwar auch bei 500° kalkiniert werden, jedoch müssen alsdann wesentliche längere Kalkinationszeiten verwendet werden. Es ergibt sich somit, daß die besonderen Maßnahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, die zu einem Aluminiumhydroxid von hervorragender Eignung als im Ueberschuß mit Chromoxyd verwandter Komponente eines Aromatisierungskontakts führen, in der französischen Patentschrift 826 189 weder genannt noch aus dieser irgendwie zu entnehmen sind.

Es wird im Ubrigen darauf hingewiesen, daß es sich bei den Kontakten nach der französischen Patentschrift 826 189 um reine Aluminiumoxydhydratkontakte handelt. An keiner Stelle der Patentschrift wird von der Aufnahme einer Zugabe von Chromnitrat gesprochen. Es handelt sich daher bei den bekannten Kontakten auch nicht um einen ausgesprochenen Aromatisierungskontakt, vielmehr soll nach den Angaben im zweiten Absatz auf Seite 1, Zeile 16 - 29, ein sogas. "reforming" vorgenommen werden, in dem zwar eine Spaltwirkung soweit wie möglich vermieden wird, neben der Bildung von zyklischen Verbindungen aber auch solche von Olefinen eintritt (vgl. Seite 1, Zeile 34). Die bekannten Kontakte unterscheiden sich somit nach Herstellungs-, Zusammensetzung und Wirkungsweise von den erfindungsgemäß verwendeten, so daß aus der Entgegensetzung kein Hinweis auf die vorliegende Anmeldung zu entnehmen ist.

Unter diesen Bedingungen war es auch in keiner Weise nahegelegt, für die Herstellung von Kontakten nach der französischen Patentschrift 860 248 Produkte zu verwenden, die nach Patentschrift der französischen Patentschrift 826 189 hergestellt sind. Denn wie im vorstehenden angeführt, wird mit den Kontakten nach der letztgenannten Patentschrift ein ausgesprochenes reforming der erströbt, bei dem nach den Angaben dieser Patentschrift die erzielte Detartrierverbesserung durch eine Reihe verschiedener Wirkungen erzielt wird. Wenn auch beim reforming eine zyklische Wirkung, in Sonderheit eine Aromatisierung, eintritt, so ist doch neben der Bildung von zyklischen Verbindungen in gleichem Maße eine Bildung von Olefinen vorhanden. Außerdem wird auf Seite 1, Zeile 34 bis 45, festgestellt, daß nicht einmal die Bildung von Olefinen und zyklischen Verbindungen als unabdingte Regel beim reforming aufgestellt werden kann, sondern daß die Verbesserung der Schwärze bei diesem Prozeß auch durch die Länge der linearen Kette der Paraffinkohlenwasserstoffe, die Lage der doppelten Bindung in den entsprechenden Olefinen, den Grad der Vollständigkeit der vollständigen Sättigung der zyklischen Kohlenwasserstoffe sowie die Gegenwart von geringen Mengen von Sauerstoffen, die eine beschleunigende oder verzögernde Wirkung haben können, bedingt sein können. Infolgedessen war es in keiner Weise nahegelegt, ein Aluminiumoxydhydrat nach der französischen Patentschrift 826 189 für die Herstellung von Aromatisierungskontakten zu verwenden. Im Ubrigen unterscheiden sich die Herstellungsweisen des erfindungsgemäß zu verwendenden Aluminiumoxydhydrats und des Hydroxids nach der französischen Patentschrift 826 189, wie ebenfalls festgestellt, grundsätzlich voneinander, so daß auch die entsprechende Betrachtung der Angaben der beiden Entgegensetzungen keinen Hinweis auf das erfindungsgemäße Verfahren zu geben vermag.

Es wird um Fortgang der Prüfung gebeten.

VERBODEN ZU VERBREITEN

Betrifft: Anmeldung N 116 956 IVG/25a

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Kontakten, die aus annähernd 80 Gew.-% Aluminiumoxyd und 20 Gew.-% Chromoxyd bestehen und auf 100 Moleküle dieses Gemisches 2 bis 5 Atome Natrium und/oder Kalium enthalten, nach Patent..... (Patentanmeldung N 116 653 IVG/25a), d. a. d. u. r. c. h. g. e. k. e. n. n. e. i. c. h. n. e. t., das zur Kontaktherstellung ein Aluminiumhydroxyd verwendet wird, das aus einer einen Überschuß von etwa 80 % an Alkali über die Formel  $\text{KAlO}_2$  bzw.  $\text{KAlO}_2$  enthaltenden Na- oder K-Aluminate-Lösung bei gegenseitig eingeregelter Temperatur und Alkalikonzentrationen, die sich zwischen rund  $10^\circ$  bei 10 % und  $40^\circ$  bei 3 % Gesamtalkaligehalt der Lösung bewegen, mit Säuren, vornehmlich  $\text{CO}_2$ , schnell gefüllt und unmittelbar anschließend an die Fällung durch Auswaschen von seinem Alkaligehalt nur teilweise befreit wird, worauf durch eine Kalkination von gegenseitig eingeregelter Dauer und Temperaturhöhe, die bei etwa  $700^\circ$  mindestens 2 Stunden beträgt, ein stärkeartiges Produkt hergestellt wird, das mit einem Kristallwasser und gegebenenfalls etwas Säure enthaltenden Chromnitrat unter Zugabe solcher Alkalimengen plastifiziert und gefärbt wird, daß man den gewünschten Alkaligehalt des Kontaktes erreicht, und dann nach langsamer Erhitzung auf Temperaturen von etwa  $600^\circ$  fertig kalsiniert wird.

2.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 1, d. a. d. u. r. c. h. g. e. k. e. n. n. e. i. c. h. n. e. t., das zur Kontaktherstellung ein stärkeartiges Aluminiumoxydhydrat dient, das durch Füllen des Hydroxyds mittels Kohlensäure aus einer Aluminate-Lösung, die gegen 5 % NaOH enthält, bei etwa 25 bis  $35^\circ$  gewonnen wird.

3.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 1 und 2, d. a. d. u. r. c. h. g. e. k. e. n. n. e. i. c. h. n. e. t., das das Aluminiumoxydhydrat innerhalb von etwa zwei Stunden gefüllt wird.

1209 A

4.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumoxydhydrat nur bis zu einer bestimmten Alkaligrenze, die vorzugsweise unter 2 Mol-%, bezogen auf das Aluminiumoxydhydrat, liegt, ausgewaschen wird.

5.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Kalkination des Fertigtinkts eine Vorzeretzung bei Temperaturen, die mindestens 300° unter Kalkinationstemperatur, schwachmäßig aber bei etwa 150 bis 250° liegen, vorgenommen wird, wobei das Wasser und ein wesentlicher Teil der Nitrose entfernt werden.

6.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der vorzeretzte Kontakt bei 500° etwa zwei Stunden kalkiniert wird.

RUBENHEIM AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Hagemann

i. V. Förster