

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung
LEUNA WERKE (Kreis Merseburg)

290000766

Einschreiben.

Ludwigshafen,

Patentabteilung,
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr.Holdermann.

Handwritten signature: J. Holdermann
Handwritten signature: Dir. Dr. Holdermann
Handwritten number: 586

Hd./DB./Rd. 13. Juni 1944. W.

Neuanmeldung Nr. 257/1944 - "Verfahren zum Alkylieren von Kohlenwasserstoffen."

Mit der Fassung des uns zur Prüfung übersandten, anbei zurückfolgender Entwurfs obiger Neuanmeldung sind wir einverstanden.

Wir bitten, in den Text noch folgendes Beispiel einzufügen:

"Beispiel:

Durch einen senkrecht stehenden, von außen beheizten Röhrenofen, in dem n-Butan dehydriert wird, wird chromoxydhaltige aktive Tonerde von oben nach unten bewegt. Der durch eine Schleuse aus dem Ofen austretende Katalysator, auf dem kohlenstoffreiche Stoffe abgeschieden sind, die seine Wirksamkeit beeinträchtigen, wird unter Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme in einen Regenerierofen eingebracht. Dort wird durch Zuführung ausreichender Mengen vorgeheizter trockener Luft der Wasserdampfgehalt in dem zur Wiederbelebung dienenden sauerstoffhaltigen Wälzgas auf 0,05 Vol-% gehalten. Die Beförderung des Katalysators zum Dehydrierofen erfolgt wieder unter Ausschluß von Feuchtigkeit, so daß der in den Dehydrierofen eintretende Katalysator ohne weitere Trocknung einen Wassergehalt von nur 0,1 Gew.-% aufweist. Da mit diesem Katalysator eine niedrigere Dehydriertemperatur angewandt werden kann, enthält das erzeugte n-Butylen nur eine sehr geringe Menge Butadien, so daß man bei der Alkylierung mit Isobutan nur 18 % Schwefelsäure gegenüber 50 % für ein mit feuchtem Katalysator hergestelltes n-Butylen benötigt."

Von den Fragen auf dem ebenfalls zurückfolgenden Fragebogen haben wir die erste mit "nein", die beiden anderen mit "ja" beantwortet.

AMMONIAKWERK MERSEBURG
Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Anlagen.

Handwritten note: Official patent application is missing

Durchschlag für:

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Patentabteilung

Patentbüro Herseburg.

290000767

Hd./Dö./Rö. 13.6.44.

Rh/K.

20.6.1944.

Neuanmeldung Nr. 257/44 - Verf. z. Alkylieren von Kohlenwasserstoffen.

Da der Patentanspruch dieser Anmeldung auf ein Alkylierungsverfahren abgestellt ist, sollte die Alkylierung im Beispiel etwas stärker betont werden. Wir schlagen folgende Fassung vor:

"Beispiel."

n-Butan wird bei 540° in einem Reaktionsgefäß, durch das chromoxydhaltige aktive Tonerde hindurchgeschleust wird, zu n-Butylen dehydriert. Der aus dem Reaktionsgefäß unten austretende, durch kohlenstoffreiche Ablagerungen verbrauchte Katalysator wird unter Vermeidung von Feuchtaufnahme in einen Regenerierofen gebracht, in dem er unter Verwendung eines durch Zusatz heißer, trockener Luft auf einen Wassergehalt von 0,5 Vol.-% gehaltenen Salzgases wiederbelebt und getrocknet wird. Mit einem Wassergehalt von ^{maximal} nur 0,1 % wird er ebenfalls unter Vermeidung von Feuchtaufnahme in den Dehydrierofen zurückgeführt.

Das so gewonnene n-Butylen, das praktisch frei von Butadien

b.w.

767A

ist, wird in der oblichen Weise zur Alkylierung von Isobutan mit Hilfe von konz. Schwefelsäure benutzt, wobei ein in der Hauptsache aus Isooctan bestehendes Alkylierungsprodukt entsteht. Der Verlust an Schwefelsäure beträgt in diesem Fall nur 1,8%, bezogen auf das isooctanreiche Erzeugnis.

Trocknet man dagegen den Katalysator nicht in der angegebenen Weise, so beträgt der Verbrauch an Schwefelsäure 50%.

Wir bitten Sie, dieses Beispiel zu prüfen, insbesondere die Angabe, auf was sich der Schwefelsäureverbrauch bezieht.

PATENTABTEILUNG LU

F. Es müssen in diesem Falle nur 1,8% Schwefelsäure ^{98%} Klebat hinzugefügt werden, bezogen auf das isooctanreiche Erzeugnis.

290000768

Handwritten signature and notes:
Herrn Dir. Dr. Holdermann
No. 257/1944
M. Bode

Ludwigshafen,
Patentabteilung,
z.Hd.v.Herrn Dir.Dr.Holdermann.

Rh/K.

20.6.44.

Hd/Br./Rö.

30.Juni 1944.

O.

Neuanmeldung Nr. 257/1944 - "Verfahren zum Alkylieren von Kohlenwasserstoffen".

Mit der von Ihnen in dem obigen Schreiben vorgeschlagenen Fassung des Beispiels sind wir grundsätzlich einverstanden. Nur sollte man die Ausdrücke "Verlust an Schwefelsäure" und "Verbrauch an Schwefelsäure" vermeiden, da die Säure nach der Aufarbeitung fast quantitativ in das Verfahren zurückgeführt wird. Wir schlagen daher vor, den letzten Satz in Absatz 2 des Beispiels durch etwa folgende Fassung zu ersetzen: "Es müssen in diesem Fall nur 18% Schwefelsäure, bezogen auf das isooktanreiche Erzeugnis, aufbereitet werden". Ferner wäre im dritten Absatz der Ausdruck "Verbrauch an Schwefelsäure" etwa durch "Anfall an aufzubereitender Schwefelsäure" zu ersetzen.

In der ersten Zeile des Beispiels bitten wir noch "540°" einzusetzen und in Zeile 9 statt "nur" zu schreiben "maximal".

AMMONIAKWERK MERSEBURG

Gesellschaft mit beschränkter Haftung

Handwritten signature:
g. Schöbinger

7687

wicht) sowie mit Phosphorsäure in solcher Menge getränkt ist, dass freie Phosphorsäure in der Kontaktmasse vorliegt; diese kann auch noch weitere Metalle oder Metallverbindungen (wie Silber, Zink, Cadmium, Zinn, seltene Erden und dgl. Erdsäuren, wie die des Urans, Wolframs, Molybdäns oder Vanadins) enthalten. Besonders günstige Ergebnisse erzielt man bei einer Bemessung des Kupferzusatzes auf 0,1 - 0,5 %. Zweckmässig ist ein erheblicher Ueberschuss an freier Phosphorsäure vorhanden. Den bekannten, Kupfer- bzw. Cadmium- und Erdalkaliphosphate enthaltenden Katalysatoren gegenüber erzielen die neuen Kontaktmassen höhere Umsätze (etwa 75 - 96%) und Ausbeuten an sehr reinem Acetaldehyd; auch besitzen sie eine grössere Lebensdauer. Zur Herstellung der neu vorgeschlagenen Katalysatoren wird aktive Kohle mit Kupferverbindungen und Phosphorsäure getränkt und gegebenenfalls getrocknet. Vorteilhaft mischt man dem Gas-Wasserdampf-Gemisch ständig geringe Mengen freien Sauerstoffs (Luft) zu, um die

II 431 (mo)

- 27. Oktober 1941 -

47 290000769

me

1/2

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z. 14841.

Ludwigshafen/Rh., den 4. Juli 1944. Rh/K.

Verfahren zum Alkylieren von Kohlenwasserstoffen.

Zum Alkylieren von Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Olefinen auf gesättigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere beim Alkylieren von Isoparaffinen mit Olefinen, geht man mit Vorteil von olefinhaltigen Gemischen aus, die durch Dehydrieren von gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhalten wurden. Das günstigste Verhältnis von gesättigten zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann dabei durch entsprechende Lenkung der Dehydrierung oder durch Zugabe aus anderer Quelle stammender gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe eingestellt werden.

Es hat sich nun gezeigt, dass bei Verwendung solcher Gemische als Ausgangsstoffe für die Alkylierung verhältnismässig viel Schwefelsäure als Katalysator zugesetzt und wieder aufgearbeitet werden muss.

Wenn man dagegen gemäss vorliegender Erfindung solche Kohlenwasserstoffgemische verwendet, die aus gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen durch Dehydrierung unter Verwendung eines periodisch wiederbelebten und während oder nach der Wiederbelebung sorgfältig getrockneten Katalysators gewonnen wurden, wird der Schwefelsäurebedarf stark herabgesetzt. Die auf diesem Weg erhaltenen Gemische sind nämlich frei von oder arm an Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen. Diese verursachen aber gerade den bisher beobachteten hohen Schwefelsäureverbrauch.

Es ist überraschend, dass ein Katalysator, der bei der Regeneration auf etwa 500° erhitzt wurde, überhaupt noch Feuchtigkeit enthält und dass die geringen in ihm enthaltenen Wassermengen bei seiner Wiederverwendung zur Dehydrierung den Reaktionsverlauf derart beeinflussen, dass Diolefine in solchen Mengen entstehen,

dass dadurch der Schwefelsäureverbrauch bei der Alkylierung in störender Weise ansteigt. Durch die scheinbar zwecklose Trocknung des Dehydrierkatalysators werden somit besondere Massnahmen zur Beseitigung der Verbindungen mit konjugierter Doppelbindung erspart.

Die Trocknung des Dehydrierkatalysators geschieht z.B. durch Behandeln des heissen Katalysators mit sorgfältig von Wasserdampf befreiten Gasen oder im Regenerationsofen selbst durch Verwendung von möglichst wasserdampffreien Wiederbelegungsgasen, wie Luft, oder durch Zumischen von getrockneten Gasen, wie Luft oder Stickstoff, zu den umgewälzten Wiederbelegungsgasen. Der Wasserdampfgehalt der durch den Regenerationsofen strömenden Gase liegt dabei vorteilhaft bei etwa 0,05 % oder tiefer. Die Trocknung des Katalysators wird zweckmässig soweit durchgeführt, dass er weniger als 0,5 %, vorteilhaft weniger als 0,3 %, Wasser enthält.

Beispiel.

n-Butan wird bei 540° in einem Reaktionsgefäss, durch das chromoxydhaltige aktive Tonerde hindurchgeschleust wird, zu n-Butylen dehydriert. Der aus dem Reaktionsgefäss unten austretende, durch kohlenstoffreiche Ablagerungen verbrauchte Katalysator wird unter Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme in einen Regenerierofen gebracht, in dem er unter Verwendung eines durch Zusatz heisser, trockener Luft auf einem Wassergehalt von 0,05 Vol.% gehaltenen Wälgases wiederbelebt und getrocknet wird. Mit einem Wassergehalt von höchstens 0,1 % wird er ebenfalls unter Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme in den Dehydrierofen zurückgeführt.

Das so gewonnene n-Butylen, das praktisch frei von Butadien ist, wird in der üblichen Weise zur Alkylierung von Isobutan mit Hilfe von konz. Schwefelsäure benutzt, wobei ein in der Hauptsache aus Isooctan bestehendes Alkylierungsprodukt entsteht. Man benötigt nur etwa 18 % Schwefelsäure, bezogen auf das isoocctanreiche Erzeugnis.

Trocknet man dagegen den Katalysator nicht in der angegebenen Weise, so müssen etwa 50 % Schwefelsäure angewandt und dann wieder aufgearbeitet werden.

Patentanspruch.

Verfahren zum Alkylieren von Kohlenwasserstoffen mit einem Kohlenwasserstoffgemisch, das durch Dehydrieren aliphatischer Kohlen-

wasserstoffe mit einem periodisch wiederbelebten Katalysator erhalten wurde, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kohlenwasserstoffgemisch verwendet wird, bei dessen Herstellung der Katalysator während oder nach der Wiederbelebung getrocknet wurde.

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Leuna Werke, den 20. J u l i 1944 Er.

E r f i n d u n g s m e l d u n g .

Neuanmeldung 257/44

a.) Da bei der techn. Durchführung der Dehydrierung ^{noch über} im Schleusverfahren die Ergebnisse der im Festbett durchgeführten Kleinversuche nicht erreicht wurden, wurden auf Vorschlag von Herrn Dr. Kaufmann ^{selbst} vergleichende ^{mit} Versuche über die Dehydrierung im Festbett- und im Schleusofen durchgeführt. Bei der Ausführung ^{der} ~~technischer Dehydrierversuche im außenbeheizten Festbett und im Schleusofen~~ stellte Herr Dr. Nowotny im Mai 1943 fest, daß bei der Arbeitsweise durch Schleusen der Katalysator auf dem Wege vom Wiederbelebungs-Ofen zum Dehydrierofen bei längerem Verweilen aus der Luft Wasser aufnimmt, das dann in den Reaktionsraum eingeschleppt wird, und ^{des} sich ^{auf} ~~Umsatz und Ausbeute~~ ^{schwerwiegend} ~~ungünstig~~ ^{auswirkt}. ~~In~~ ^{fol} ~~folge der Feuchtigkeit des Katalysators~~ ^{muß} zur Erreichung des gleichen Umsatze bei der Dehydrierung eine höhere Temperatur angewandt werden, was u. a. zur Bildung von Butadien führt. Dr. Nowotny ~~unternahm~~ ^{bei} ~~im~~ ^{den} ~~kleinen~~ ^{verschiedenen} ~~Dehydrierversuche~~ ^{Feuchtigkeiten} mit Katalysatoren verschiedener Feuchtigkeit, wobei diese lediglich durch Lagern an der Luft aufgebracht wurde, und fand hierbei die obigen Ergebnisse bestätigt. Dr. Strätz und Dr. Herbert ^{haben} ~~stellten~~ ^{fest} in der Produktionsanlage fest, daß überraschender ^{weise} ~~im~~ ^{Wiederbelebungs-Ofen} erhebliche Mengen Wasserdampf vom Katalysator aufgenommen werden, die ~~im~~ ^{so} ~~Dehydrierofen~~ ^{schon} ~~die~~ ^{vor} ~~Wirksamkeit~~ ^{handelt} ~~des~~ ^{um} ~~Katalysators~~ ^{beeinflussen}, und die durch die ~~dadurch~~ ^{erforderliche} hohe Dehydriertemperatur zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere von Butadien, ~~führen~~. ~~Demgegenüber~~ ^{ist} ~~die~~ ^{Wasseraufnahme} ~~auf~~ ^{auf} ~~dem~~ ^{dem} ~~Weg~~ ^{dem} ~~vom~~ ^{Regenerations-Ofen} ~~zum~~ ^{zum} ~~Dehydrierofen~~ ^{unbedeutend}. ~~Wie~~ ^{haben} ~~stellten~~ ^{fest}, daß der überraschend hohe Säureverbrauch bei der techn. Durchführung der Alkylierung auf diese unerwünschten Nebenprodukte zurückzuführen ist. Daraufhin wurden von ihnen in Kleinversuchen die ~~theoretischen~~ ^{praktischen} Grundlagen für die techn. Durchführung der Trocknung geschaffen und mit vorhandenen Apparaturen in der Produktionsanlage eine provisorische Trocknung des Katalysators durchgeführt, die bei der Alkylierung zu dem ~~erwartenden~~ ^{erwarteten} geringeren Schwefelsäureverbrauch führte. Auf Grund der damit erzielten ungewöhnlichen Verbesserungen der Dehydrierprodukte und des damit ~~vorhandenen~~ ^{vorhandenen} geringeren Schwefelsäureverbrauches bei der Alkylierung wurde eine techn. Trocknung des Katalysators in der Dehydrieranlage vorgeschlagen und wird ~~zunehmend~~ ^{zunehmend} in der Dehydrieranlage eingebaut.