

Aromatisierungs- bzw. Dehydrierungskontakte

(Zusatz zum Patent ..... (Patentanmeldung R 114 653 IVa/23b))

B II b  
B II c

In dem Hauptpatent ist ein Kontakt für die Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen beschrieben, der aus Chromoxyd und Aluminiumoxyd etwa im Verhältnis 20 : 80 besteht. Das besondere Kennzeichen der Hauptanmeldung ist ein Alkaligehalt etwa in der Größenordnung von 1 - 3 Mol.-%, gerechnet auf die Summe Mol. Chromoxyd und Mol. Aluminiumoxyd im Kontakt.

Es wurde erkannt, daß die Aktivität des Kontaktes durch den Alkaligehalt im allgemeinen leidet. Dagegen wird die Daueraktivität des Kontaktes sowie besonders die Herabsetzung der Kohlenstoffabscheidung am Kontakt durch den Alkalizusatz in hervorragendem Maße verbessert. Im Nachfolgenden wird eine besondere Herstellungsform des Aluminiumoxyds sowie des Kontaktes selbst beschrieben. Erst durch die Auffindung dieser besonderen Herstellungsform gelang es, den Alkalizusatz voll zur Wirksamkeit zu bringen, da durch die besondere Herstellungsweise die Aktivität des Kontaktes so stark gesteigert wurde, daß nunmehr die Zugabe von Alkali einen vollen Vorteil gegenüber den bisher bekannt gewordenen Kontakten bedeutet.

Nach der neuen Erfindung muß das Aluminiumhydrat in ganz bestimmter Form aus natron- oder aus kalialkalischer Lösung gefällt werden, und zwar erfolgt die Fällung am zweckmäßigsten durch Zugabe von Kohlensäure. An Stelle von Kohlensäure kann aber auch Schwefel- oder Salzsäure verwendet werden, wobei allerdings Voraussetzung ist, daß sie in genügend feiner Verteilung zur Anwendung kommen. Für die Natriumaluminatfällung sind die wesentlichsten Zahlenangaben folgende. Gefällt wird am zweckmäßigsten immer aus einer Lösung, die gegenüber dem Natrium, errechnet aus der Formel  $\text{NaAlO}_2$ , einen 80 %igen Überschuß an Natriumhydroxyd enthält. Es ist notwendig, daß eine bestimmte Beziehung zwischen Temperatur und Alkali-konzentration der Lösung eingehalten wird. Die nachstehenden Angaben zeigen diese Beziehungen, wobei sich die angegebenen Konzentrationen auf den Gesamtalkaligehalt der Lösungen beziehen. Bei einer Konzentration von 3 % muß eine Temperatur von etwa  $40^\circ$  eingehalten werden. Bei einer Konzentration von 5 % muß eine Temperatur von  $30^\circ$  eingehalten werden. Bei einer Konzentration von 7 % soll die Temperatur

etwa 20° betragen und bei 10 %iger Lösung 10°. Technisch arbeitet man am günstigsten mit Konzentrationen von etwa 5 %, weil hier die Konzentration noch nicht so niedrig ist, daß man mit allzu großen Flüssigkeitsmengen belastet wäre, und auf der anderen Seite die Fällungstemperatur doch eine solche ist, daß es mit Anwendung von normalem Kühlwasser oder Frischwasser gelingt, während der Fällung die entstehenden Wärmemengen abzuführen. Höhere Konzentrationen haben insofern gewisse Nachteile, als die praktische Erfahrung ergibt, daß hier der beim Fällungsprozeß noch zulässige Temperaturschwankungsbereich verhältnismäßig klein ist, so daß leicht Fehlschichten entstehen. Außerdem wurde beobachtet, daß sich die entstehenden Hydroxyde meist schwerer auswaschen lassen. Das unter den vorgenannten Bedingungen gefällte Aluminiumhydroxyd stellt ein äußerst voluminöses Material dar, das stärkeartigen Charakter aufweist. Das Material fällt im Großbetriebe von der Filterpresse in einer Form an, die an die bekannte Form der Hoffmann-Stärke erinnert und auch wie diese Stärke zwischen den Fingern leicht zu einem unfehlbaren Puder zerreiblich ist.

Außerordentliche Schwierigkeiten entstanden bei der Waschung des Produktes, bis erkannt wurde, daß es notwendig ist, die Fällung schnell vorzunehmen, d. h. sie möglichst nicht über 2 Stunden auszudehnen und unmittelbar im Anschluß an die Fällung auch schnell zu filtrieren. Es erwies sich beispielsweise als praktisch unmöglich, ein Aluminiumhydroxyd noch genügend auszuwaschen, das über 6 Stunden in der Fällungslösung gealtert war. Dieser Vorgang war um so überraschender, als das beim Bayer-Verfahren auskristallisierte Aluminiumhydroxyd bekanntlich meist in etwa 100 Stunden kristallisiert und dann ausgezeichnet auswaschbar ist. Erst nachdem die Fällung und die anschließende Waschung und Filtration sehr schnell durchgeführt wurde, gelang es, mit verhältnismäßig kleinen Wassermengen eine ausreichende Alkalifreiheit der Produkte zu bekommen. Der Grund für diese Verschiedenheit dürfte wahrscheinlich in der vollkommen anderen Oberflächenausbildung zu suchen sein, die dem von uns hergestellten Produkt die hervorragenden Aktivitätseigenschaften verleiht. Dabei gibt es aber ein ausgesprochenes Optimum. Fällt man beispielsweise bei Temperaturen, die gegenüber der optimalen Temperatur zu tief sind, so wird der Niederschlag glasig und sehr schlecht auswaschbar. Außerdem gibt er kein stärkeartiges, leicht zu feinem Puder zermahlbares Produkt, sondern die glasigen Stücke müssen nach dem Kalzinieren sorgfältig in geeigneten Feinstmühlen, die einem großen Verschleiß unterliegen, aufgearbeitet werden. Fällt man bei zu hohen Tempera-

turen; so wird das Aluminiumhydroxyd sandig, der Kontakt wird schlecht formbar und die Aktivität leidet.

Es erwies sich aber auch bei nach der Vorschrift gefälltem Aluminiumhydroxyd, daß hier die Auswaschung auf vollkommene Alkalifreiheit, wie sie in der Literatur vielfach verlangt wird, sehr große technische Anforderungen stellt. Einen besonderen Effekt bedeutet daher die Erkenntnis; daß man gerade in diesem nochdispersen Aluminiumhydroxyd einen gewissen Alkaligehalt belassen kann, wodurch die Qualität des Kontaktes sogar in vielen Punkten ausgesprochen verbessert wird.

Die höchste Aktivität des Kontaktes hängt aber nicht nur von den Fällungsbedingungen und der Art der Auswaschung ab, sondern auch noch weitgehend von der anschließenden Kalzination sowohl des Aluminiumhydroxydes wie des Kontaktes. Es hat sich als notwendig herausgestellt, das nach der vorliegenden Art gefällte Aluminiumhydroxyd bei 700° etwa 2 Stunden zu brennen, wobei die Temperatur sowohl nach oben wie nach unten variieren kann, falls die Kalzination entsprechend gekürzt bzw. erhöht wird. Das nach der Kalzination anfallende Material ist ohne Nachmahlung für die Formgebung geeignet, da es infolge seiner stärkeartigen Beschaffenheit die Eigenschaft hat, schon in einem einfachen Knetter ohne jeden Mahlvorgang zu Pulver zu zerfallen. Beim Knetvorgang wird das Aluminiumhydroxyd mit dem Chromnitrat gemischt, wobei man das Chromnitrat zweckmäßig in einer Konzentration und Zusammensetzung anwendet, die der Formel  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Bekanntlich wird Chromnitrat für die Lederindustrie usw. auch mit niedrigerem Salpetersäuregehalt als basisches Salz geliefert. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Formbarkeit und Plastifizierung der Kontaktmassen einwandfrei nur gelingt, wenn etwa das neutrale Salz vorliegt, wobei sogar ein schwacher Säureüberschuß zulässig bzw. erwünscht ist. Für die Anteigung genügt im allgemeinen der Wassergehalt, der dem kristallisierten und bei 36° schmelzenden  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Man kann selbstverständlich durch kleine Wasserzugaben die Plastizität beim Knetvorgang beeinflussen. Da, wie im Hauptpatent beschrieben, der Kontakt einen Alkaligehalt haben soll, der möglichst 1,3 bis 1,5 Gew.-% Alkali auf den Gesamtkontakt entspricht, so kann beim Knetvorgang dieser Alkaligehalt dadurch genau eingestellt werden, daß eine Menge Alkali zugesetzt wird, die den schon im Aluminiumoxyd und gegebenenfalls auch im Chromnitrat ent-

haltenen Alkaligehalt auf die gewünschte Höhe bringt. Die plastifizierten Kontakte lassen sich in Strangpressen usw. gut formen. Wesentlich ist aber, daß sie in der richtigen Form thermisch vorbehandelt werden, und zwar müssen sie eine Endtemperatur von  $600^{\circ}$  für mindestens 2 Stunden erreichen. Von der Erreichung dieser Temperatur hängt die Aktivität in stärkstem Maße ab. Werden beispielsweise nur  $500^{\circ}$  erreicht, so ist die Aktivität des Kontaktes etwa halb so groß wie bei der Erreichung der vorschriftsmäßigen Temperatur von etwa  $600^{\circ}$ . Wird die Temperatur von  $600^{\circ}$  wesentlich überschritten, tritt gleichfalls eine Aktivitätsminderung des Kontaktes ein. Diese Ueberhitzung ist irreversibel, während die zu geringe Erhitzung durch Nachkalzinieren ausgeglichen werden kann. Aber nicht nur die Höhe und Dauer der Erhitzung, sondern auch die Temperaturführung bei der Erhitzung ist von äußerster Wichtigkeit, und zwar kommt es darauf an, daß der Kontakt langsam, d.h. zweckmäßig etwa 2 bis 2 1/2 Stunden auf Temperaturen von  $200$  bis  $250^{\circ}$  erhitzt wird. Erfolgt diese Erhitzung schnell, d.h. beispielsweise in einer Viertelstunde, dadurch, daß man den Kontakt direkt in einen Ofen einschiebt, in dem die Kalzinationstemperatur des Kontaktes herrscht, so erhält man ein ganz weiches, schwammiges, zum Zerfall neigendes Korn, das im technischen Betrieb außerordentliche Schwierigkeiten macht. Erhitzt man dagegen langsam, so entweicht Wasser und Nitrosen unter Hinterlassung eines zwar porösen, aber sehr festen Kontaktgefüges, dessen Festigkeit sich beim Brennen noch außerordentlich erhöht, so daß man auf diese Weise sehr robuste, abriebfeste Kontakte von hoher Aktivität erhält, die nur geringe Kohlenstoffabscheidungen haben und daher ausgezeichnet selektiv arbeiten. Zu hoher Alkaligehalt hat übrigens technische Nachteile, da die Kontakte dadurch zu sauerstoffempfindlich werden, d.h. bei der Ausbrennung zu hohe Chromatmengen liefern, die Schwierigkeiten bei der jeweils nach der Regenerierung wieder erfolgenden Reaktion hervorrufen. Im nachfolgenden Beispiel ist die Herstellung eines Kontaktes beschrieben, wobei selbstverständlich die Zahlen des Beispiels keine Einschränkung für den Umfang der vorliegenden Erfindung bedeuten.

#### Beispiel

Ein normales, etwa 50 bis 60 %  $Al_2O_3$  enthaltendes Aluminiumhydrat des Handels wird bei  $80$  bis  $100^{\circ}$  in 10 %iger Natronlauge gelöst. Die Menge Natrium wird hierbei so gewählt, daß ein 80 %iger Überschuß über den Bedarf hinaus vorhanden ist, der nach der Gleichung  $2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O$  sich errechnet. Nach dem Abkühlen auf etwa  $40^{\circ}$  wird die Lösung von in ihr enthaltenen

Unreinigkeiten, wie Eisen-Hydroxyd, Kieselsäure usw., abfiltriert und so verdünnt, daß sich, gerechnet auf NaOH, eine 5 %ige Lösung ergibt. Die Verdünnung erfolgt hierbei zweckmäßig mit eisenfreiem Wasser. Sodann wird die Lösung unter guter Rührung und entsprechender Kühlung bei 25 bis 35°, zweckmäßig bei 32°, mit feinverteilter gasförmiger Kohlensäure im Laufe von zwei Stunden zersetzt. Das Ende der Zersetzung läßt sich daran erkennen, daß in einer aus dem Fällbehälter entnommenen Probe bei Einleiten von Kohlensäure keine Trübung mehr auftritt. Nach vollendeter Fällung wird schnell filtriert. Es ist hierbei wichtig, daß die Lösung nicht längere Zeit, beispielsweise 6 bis 15 Stunden, lagert, weil bei längerem Lagern Umwandlungen der ursprünglich erhaltenen Aluminiumhydroxyd-Form eintreten, die ein Seifigwerden der Fällung bewirken und es praktisch unmöglich machen, die Fällung zu filtrieren bzw. zu waschen. Nach der Filtration wird das Aluminiumhydroxyd auf dem Filter sofort mit heißem Wasser kräftig nachgewaschen, bis das Washwasser nur noch einen geringen Alkaligehalt aufweist. Das Produkt wird dann in einer Maische aufgemischt, wobei direkter Dampf bis zum Sieden der Lösung eingeleitet wird. Darauf wird wieder filtriert und etwa 10 bis 20 Minuten nachgewaschen, wonach wieder eine Aufmischung folgt. Unter den gegebenen Fällungs- und Waschbedingungen kann man rechnen, daß die Fällung im Anfang etwa 20 % Na<sub>2</sub>O auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gerechnet enthält. Nach der ersten Waschung sinkt der Gehalt auf 10 %, nach der zweiten auf 5 %, nach der dritten auf 2 % und nach der vierten auf etwa 1 % ab. Dieser kann im Aluminiumhydrat belassen werden. Das Aluminiumhydrat wird sodann kalziniert, und zwar so, daß es mindestens 2 Stunden lang eine Temperatur von 700° erhält. Man kann auch bei 600° kalzinieren, muß dann aber wesentlich längere Kalzinationszeiten anwenden. Das so kalzinierte Aluminiumoxyd ist eine hochwertige Kontaktträgersubstanz. Sie hat einen Charakter, der als stärkeartig zu bezeichnen ist., d.h. sie bildet ein stückiges Produkt, ähnlich der bekannten Hoffmann-Stärke, das sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken läßt und dabei zu einem vollkommen feinen und nicht mehr sandigen Puder zerfällt. Das Produkt wird in einer Knetmaschine mit Chromnitrat, zweckmäßig in der Form des kristallisierten Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, das man im Kristallwasser aufschmilzt, in einer solchen Menge versetzt, daß auf 80 Gew.-Teile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 Gew.-Teile Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten sind. Bei der Durchmischung wird Alkali in einer Menge zugesetzt, daß möglichst genau 2,3 Mole % Na<sub>2</sub>O auf 100 Mole des Gesamtkontaktes kommen, der dann aus 84,5 Molen % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13,2 Molen % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,3 % Na<sub>2</sub>O besteht.

Der geknetete Kontakt wird sodann in einer Strangpresse geformt und bei einer Temperatur zwischen 150 und 250° vorzersetzt. Bei der Vorzersetzung entweicht das Kristallwasser des Chromnitrats sowie ein großer Teil der Salpetersäure in Form von Nitrogen. Die Vorzersetzung dauert zweckmäßig mindestens 1 1/2 bis 2 Stunden, kann aber auch ohne Schaden länger ausgedehnt werden. Ihr Ende gibt sich durch Nachlassen der Nitrosentwicklung zu erkennen. Die Fertigungskalzination erfolgt durch etwa zweistündiges Erhitzen auf 600°. Die Temperatur kann hierbei auch höher gewählt werden, doch ist dann die Erhitzungszeit entsprechend abzukürzen. Zweckmäßig ist eine Temperatur von 600°, weil bei dieser Temperatur die Gefahr einer Ueberhitzung fast ausgeschlossen ist. Der fertige Kontakt soll eine sattgrüne Färbung aufweisen. Zu wenig gebrannte Kontakte sind schmutzig dunkelgrün, zu hoch gebrannte Kontakte werden sehr hellgrüngrau bis violett.

#### Patentansprüche

1.) Aromatisierungs- bzw. Dehydrierungskontakte nach Patent ... (Anmeldung R 114 653 IVd/23b), da durch gekennzeichnet, daß Aluminiumhydroxyd verwendet wird, das bei bestimmten Konzentrations- und Temperaturbedingungen mit Säuren aus Natron- oder Kalialuminatlösung schnell gefällt und unmittelbar anschließend an die Fällung durch Waschung von seinem Alkaligehalt bis zu einer bestimmten Grenze befreit wird, worauf eine Kalzination von geregelter Dauer und festgelegter Temperaturhöhe ein stärkeartiges Produkt ergibt, das mit Chromnitrat bestimmten Wasser- und Säuregehaltes unter Zugabe geregelter Alkalimengen plastifiziert und geformt und dann nach langsamer Erhitzung auf eine Vor-temperatur bei einer bestimmten Temperatur fertig kalziniert wird.

2.) Kontakte nach Anspruch 1, da durch gekennzeichnet, daß ein stärkeartiges Aluminiumhydrat verwendet wird, das durch Fällen des Hydroxyds mittels Kohlensäure aus einer Aluminatlösung, die gegen 5 % NaOH enthält, bei etwa 25 bis 35° gewonnen wird, wobei das Natrium im Ueberschuß, zweckmäßig von etwa 80 %, über die sich aus der Formel  $\text{NaAlO}_2$  ergebende Menge anwesend ist.

3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, da durch gekennzeichnet, daß das Aluminiumhydrat schnell, und zwar möglichst innerhalb von 2 Stunden gefällt wird.

4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Aluminiumhydrat möglichst unmit-  
telbar nach der Fällung filtriert und heiß gewaschen wird.

5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß das Aluminiumhydrat nur bis zu einer  
bestimmten Alkaligrenze, die vorzugsweise unter 2 Mol-% bezogen auf  
das Aluminiumhydrat liegt, ausgewaschen wird.

6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , dass das für die Kontaktformung verwandte  
Hydrat vor der Formung mindestens 2 Stunden bei etwa 700° kalziniert  
wird, wobei unter kürzerer oder längerer Erhitzungsdauer auch etwas  
höhere oder tiefere Temperaturen angewandt werden können.

7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß bei der Zumischung von Chromnitrat  
das Alkali bis auf den für die Erreichung der höchsten Aktivität  
notwendigen Wert zugegeben wird, wobei das bei der Waschung nicht  
mit ausgewaschene Alkali bei der Gesamtalkalizugabe in Anrechnung  
kommt.

8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß vor der Kalzination des Fertigkon-  
takts eine Vorzersetzung bei Temperaturen, die mindestens 300°  
unter Kalzinationstemperatur, zweckmäßig aber bei etwa 150 bis 250°  
liegen, vorgenommen wird, bei der das Wasser und ein wesentlicher  
Teil der Nitrose entfernt werden.

9.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß der vorgersetzte Kontakt bei 600°  
etwa 2 Stunden kalziniert wird.