

3446 - 30/5.01 - 89

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 10. März 1944
Abt. VI-CH Hg/Se.

44/3/1

001006

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor von Asbeth
Dr. Kolling
Dipl.-Ing. Spiske

Abschließender Bericht über die Herstellung von
Aromatisierungskontakten im Laboratoriumsmaßstabe

Schon seit einigen Monaten kann die Herstellung von Aromatisierungskontakten im Laboratoriumsmaßstabe praktisch als abgeschlossen gelten. Die Zusammensetzung $Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Na_2O$ im Verhältnis 80 : 18,5 : 1,5 Gew. % hat in allen Fällen, einschließlich der Lauerveruche, befriedigende Resultate ergeben. Ein Vergleich der Aktivität mit anderen Aromatisierungskontakten, wie sie die Patentliteratur in größerer Anzahl enthält, verlief in fast allen Fällen zu Gunsten unserer Katalysatoren. Es erscheint auch bei den gegenwärtigen Verhältnissen unmöglich, weitere Verbesserungen anzubringen, vor allem, weil wir verfahrensmäßig an bestimmte Eigenschaften des Aro-Kontaktes gebunden sind. Erwähnt sei als Beispiel hier nur die Kohlenstoffbildung, deren nunmehr exakte Steuerungsmöglichkeit eine auch technisch befriedigende Lösung des Aromatisierungsverfahrens zuläßt, sowie die Wärmezufuhr, die durch die Reduktion des bei der Luftausbrennung entstehenden Chromates mit Wasserstoff entsetzt. Aller Wahrscheinlichkeit nach läßt sich eine zusätzliche Vervollkommenung nur durchführen, wenn grundsätzliche neue Gesichtspunkte bezüglich der Kontaktherstellung oder Zusammensetzung gefunden und verwendet werden. Zur Zeit liegen Ansatzpunkte hierfür nicht vor. Es erscheint somit zweckmäßig, in einem abschließenden Bericht nochmals sämtliche Erfahrungen der letzten achtzehn Monate bezüglich der Kontaktherstellung zusammenzufassen.

Mitte des Jahres 1942 wurde bei Aktivitätsprüfversuchen festgestellt, daß zwei sonst völlig gleich zusammengesetzte Katalysatoren in der Aromatenumsetzung, besonders aber in der Kohlenstoffbildung stark voneinander abwichen. Eine Untersuchung ergab, daß zur Herstellung des einen Kontaktes ein Chromnitrat von der I.G., zur Herstellung des anderen ein Chromnitrat der Firma Schering verwendet wurden war. Im Nachgang zu dieser Feststellung wurde analytisch ermittelt, daß das Chromnitrat der I.G. völlig rein war, dagegen das Chromnitrat von Schering 1 % Natrium in Form von Nitrat enthielt. Da gleichzeitig der mit dem Schering'schen Präparat hergestellte Kontakt eine stark verringerte Kohlenstoffbildung aufwies, lag es nahe zu versuchen, ob bei Verwendungen reinsten alkalifreien Al_2O_3 sowie Chromnitrat der Zusatz von Natrium, Kalium oder Erdalkalien einen Effekt, besonders bezüglich eines Abfallens der Kohlenstoffbildung besitzen würde. Sofort angestellte Untersuchungen bestätigten diese Vermutung in vollem Umfange. Damit war der

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

Log zu unseren heutigen Kontakten endgültig gefunden.

Nachdem der Kohlenstoff verringernde Einfluß des Alkali einmal feststand, wurde geprüft, welche Zusammensetzung bzw. letzten Endes welcher Alkaligehalt optimale Ausbeuten an Aromaten bei geringstem Kohlenstoffverlust ergeben würde. Diese in größerem Maßstabe durchgeführten Versuche zeigten, daß ein Zusatz bzw. ein Gehalt von ca. 1,3 - 1,5 Gew.-% Na_2O im Fertigkeitkontakt optimale Verhältnisse darstellt. Verwendet man anstelle von Natrium Kalium, so ist bei Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse der gleiche Effekt vorhanden. Auch Erdalkalien, also Bariumoxyd, Magnesiumoxyd usw., besitzen einen gewissen Einfluß auf die Verringerung der Kohlenstoffbildung, doch ist dieser nicht so ausgeprägt, sodaß nach kurzer Prüfung von diesen Zusätzen wieder abgesehen wurde. Es sei hier vorweggenommen, daß, kurz nachdem die neue Erkenntnis gefunden worden war, drei Kontakte zur Prüfung im Dauerversuch hergestellt wurden. Diese Kontakte laufen noch heute, d.h. nach eineinhalb Jahren, unter nur schwachem Aktivitätsabfall weiter. In Jahresbericht wurde vor einigen Monaten herausgegeben.

Es sei noch eine kurze Bemerkung über den Einfluß des Alkali überhaupt, hier eingeflochten. Alkalifreie Kontakte von der Zusammensetzung ca. 60 Gew.-% Al_2O_3 und 20 Gew.-% Cr_2O_3 besitzen die größte Aktivität, jedoch ist die Kohlenstoffbildung außerordentlich hoch und beträgt beispielsweise bei einem Umsatz zu 40 - 45% Toluol, wenn Heptan als Ausgangsprodukt eingesetzt wird, 2,8 - 3,4%. Bei einem Gehalt von 1,3 - 1,5 Gew.-% Na_2O sinkt zwar die Aromatisierung etwas ab (von 40 - 45% auf ungefähr 37 - 42%), aber gleichzeitig verringert sich auch die Kohlenstoffbildung außerordentlich, und zwar auf 1,3 - 1,6%. Der kleine Aktivitätsabfall kann übrigens durch 2 - 3°C Temperatursteigerung ohne weiteres wieder ausgeglichen werden. Die Abnahme an Kohlenstoff ist nicht nur als Ausbeutezuwachs wertvoll, sondern darüber hinaus im Hinblick auf unser spezielles Aromatisierungsverfahren von allergrößter Bedeutung. Eine mehr oder weniger große Schwierigkeit bestand bisher noch darin, daß die Kontakte im allgemeinen etwas mehr Kohlenstoff und damit an Verbrennungswärme bei der Luftausbrennung zum Zwecke der Regenerierung ergaben, als rechnermäßig für den Umsatz von Heptan zu Toluol und kleinen Mengen Spaltgas an Wärme benötigt wird. Diese Schwierigkeit kommt nunmehr in Fortfall und damit ist das Verfahren technisch einen entscheidenden Schritt vorwärts gebracht worden. Früher bestand immer die Gefahr eines "Aufschaukelns" der Reaktionstemperatur und damit eine "berühmung" des Kontaktes, wenn nicht sehr vorsichtig gefahren wurde. Vor allem war dies der Fall, wenn Aromatengehalte über 50 Vol.-% erreicht werden sollten, denn hier stieg der Kohlenstoff als quadratische Funktion der entstandenen Aromaten sehr stark an. Diese unangenehme Eigenschaft der "ansteigenden Kohlenstoffbildung" ist bei unseren alkalisierten Kontakten weitgehend verringert, speziell bei Heptan ist kaum ein Unterschied im Kohlenstoff, ob man zu 20 oder 70% Toluol im Flüssigprodukt umsetzt. Der CH_4 -Verlust erhöht sich nur von ca. 1,4 auf ca. 1,9 Gew.-%.

Ein über 1,5% hinausgehender Zusatz von Alkali verringert in steigendem Maße die Aromatenbildung, ohne aber auf den Kohlenstoffverlust noch weiteren nennenswerten Einfluß auszuüben. Diesen Einfluß größerer Mengen Alkali, nämlich der Herabsetzung der Kontaktaktivität bezüglich der Aromatisierung, haben wir in unseren Dehydrierungskontakten verwendet.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Nachdem die endgültige Kontaktzusammensetzung aus zahlreichen Versuchen ermittelt worden war, wurde mit der Fertigung im Laboratoriumsmaßstab mittels eines normalen Fleischwolfes begonnen. Es stellte sich heraus, daß durch den Alkalizusatz, wie zu erwarten war, Schwierigkeiten in der Fertigung nicht auftraten, und unsere diesbezüglichen Erfahrungen, die vor allen Dingen auf ein richtig gefälltes Aluminiumoxyd abgestellt sind, auch auf die Alkalikontakte ohne weiteres übertragen werden können.

Weitere Untersuchungen hatten eine Vereinfachung der Kontakt-Herstellung zum Ziele und zwar betreffs des zu verwendenden Aluminiumoxyds. Bekanntlich wurde früher, als der Effekt des Alkalizusatzes noch unbekannt war, das Aluminiumoxyd bis auf einen möglichst geringen Alkaligehalt (unter 0,1 % Na_2O) ausgewaschen. Nunmehr war zu überlegen, ob man die später doch wieder in Form von beispielsweise Natriumnitrat oder Natriumkarbonat zuzusetzende Menge Alkali nicht von vornherein in dem Aluminiumoxyd belassen könnte. In diesem Falle hätte das Aluminiumoxyd, das zu 60 Gew. % im Kontakt enthalten war, bis auf einen Na_2O -Gehalt von 1,7 % ausgewaschen werden müssen. Wie auch hier in größerem Umfange vorgenommenen Untersuchungen ergaben, daß diese Arbeitsweise unbedenklich angewendet werden kann. Allerdings läßt sich beim Auswaschen der Soll-Alkaliwert von 1,7 Gew. % Na_2O , bezogen auf geglühtes Al_2O_3 , nicht immer genau treffen. Zur Zeit wird so verfahren, daß auf einen Alkaligehalt unter 1,7 Gew. % Na_2O ausgewaschen und eine entsprechende Menge Na_2O in Form von Nitrat oder Karbonat später wieder zugefügt wird, die an der geforderten Zusammensetzung fehlt. Zum Beispiel wäscht man ein Aluminiumhydroxyd, das 2 Gew. % Na_2O auf Al_2O_3 bezogen, enthält und dessen Alkaligehalt somit zu hoch ist; noch einmal heiß, wodurch meistens der Alkaligehalt auf 1 - 1,3 Gew. % Na_2O absinkt. Diese Menge wird im Aluminiumoxyd belassen und bei der Herstellung des Kontaktes die Differenz bis zu 1,7 Gew. % Na_2O , bezogen auf Al_2O_3 oder 1,4 % bezogen auf Fertigungskontakt, in Form von Natriumkarbonat oder -nitrat wieder zugegeben. Als wesentlicher Vorteil gegenüber der früheren Herstellung von Aluminiumoxyd ergibt sich, daß jetzt eine erheblich geringere Anzahl von Waschungen notwendig ist. Nach unseren Erfahrungen sind zur Entfernung kleiner Mengen Alkali, z.B. von 1,5 % Na_2O , bis zur praktisch völligen Alkalifreiheit 3 - 4 Waschungen mit größeren Mengen Wasser erforderlich. Letztere werden nunmehr gespart und zur Zeit sind im technischen Betrieb (Toka-Anlage) durchschnittlich 5 Waschungen notwendig, um den geforderten Alkaligehalt von 1,7 Gew. % Na_2O zu erreichen oder gerade zu unterschreiten.

Die im Laboratorium immer mit destilliertem Wasser durchgeführten Waschungen sind natürlich technisch sehr kostspielig, da sie enorme Mengen an Kondensat erfordern. Es war somit die Aufgabe gestellt worden zu prüfen, ob Leitungswasser, das natürlich eisenfrei sein muß, ohne Schwierigkeiten für die $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Waschungen verwendet werden kann. Auch über dieses Problem wurde in einer Anzahl von Versuchen Klarheit geschaffen und festgestellt, daß beispielsweise Ruhrchemie-Leitungswasser sowie Dürener Leitungswasser (geliefert von der Firma Hoesch, Düren, die evtl. unser Aluminiumoxyd herstellen soll) bei der Auswaschung des Aluminiumhydroxyds ein Produkt liefert, das in der anschließenden Kontaktprüfung praktisch die gleichen Werte ergibt wie ein Katalysator, dessen Aluminiumoxyd unter Verwendung von destilliertem Wasser gewaschen wurde. Hiermit war eine nennenswerte Ersparnisquelle aufgefunden worden.

Der Frage der Kalzinationstemperatur des Aluminiumoxyds wurden noch einige Versuche gewidmet. Es stellte sich heraus, daß unsere bisherige Bedingung, mehrere Stunden bei 700° nach einer gewissen Vortrocknungszeit zu kalzinieren, technisch befriedigend zu lösen ist und Kontakte mit sehr guter Aktivität liefert. Zwar läßt sich, wie bei Laborversuchen gefunden wurde, die Kalzinationsdauer bei entsprechender Heraufsetzung der Kalzinationstemperatur nennenswert verringern, beispielsweise genügen bei einer Temperatur von 875° schon 15 - 30 Min. Doch ist diese Temperatur in technischem Maße für eine Kupfel schon sehr hoch. Eine Herabsetzung der Temperatur auf 600° und tiefer führt in allen Fällen zu Kontakten, deren Aktivität erheblich schlechter liegt als diejenige der mit normalem, mit bei 700° kalziniertem Aluminiumoxyd hergestellten Katalysatoren.

Verschiedene Versuche befaßten sich mit der Verwendung von sogenanntem basischen Chromnitrat der I.G., das vor allem im Hinblick auf Aktivität und Formgebung untersucht wurde. Neben den Laborversuchen war hier auch die Toka-Anlage eingeschaltet. Das Ergebnis kann dahin zusammengefaßt werden, daß eine Verwendung dieses Produktes unbedenklich ist.

In einer weiteren Versuchsreihe war festzustellen, ob und wie weit ein gewisser Aluminiumnitratgehalt im Chromnitrat einfluß auf die Kontaktformgebung und -aktivität besitzen würde. Diese Untersuchungen waren notwendig im Hinblick auf unser Kontaktregenerierverfahren (Bericht vom 30.11.43), das bekanntlich in einer Zerlegung der ausgebrauchten Kontakte in Aluminat und Chromnitrat besteht, wobei das Chromnitrat aber stets einen gewissen Prozentsatz an Aluminiumnitrat enthält. Wie die Versuche ergaben, ist selbst bei einem Chromnitrat-Aluminiumnitrat Verhältnis von 1 : 1 (gewichtsmäßig) kein Unterschied in den Kontakteigenschaften vorhanden gegenüber einem ohne Verwendung von Aluminiumnitrat hergestellten Katalysator, wenn man auf die Zusammensetzung des Fertigungskontaktes mit 80 Gew. % Al_2O_3 , 16,5 Gew. % Cr_2O_3 und 1,5 Gew. % Fe_2O_3 bezieht. Eine derartig hohe Menge Aluminiumnitrat wird aber nach unserem Verfahren kaum im Chromnitrat vorhanden sein. Die zur Klärung dieser Frage durchgeführten Laboratoriumsversuche zeigten, daß im Chromnitrat ca. 10 - 20 Gew. % Aluminiumnitrat anwesend sind. Somit ist unser Regenerierverfahren im Hinblick auf die spätere Kontaktherstellung ohne weiteres anwendbar.

Als Abschluß des Aromatisierungskontaktprogramms wurden mehrere Katalysatoren hergestellt, bei denen nur regeneriertes Aluminiumoxyd bzw. Chromnitrat verwendet wurde, d.h. diese Verbindungen waren aus ausgebrauchten Kontakten nach unserem Aufbereitungsverfahren zurückgewonnen worden. Wie nicht anders zu erwarten, verlief diese Prüfung einwandfrei, die Kontakte besaßen gleiche Eigenschaften und gleiche Aktivität wie die Frischkontakte, auch die Kohlenstoffbildung bewegte sich im normalen Rahmen. Zwei von ihnen sind für Dauerversuche eingesetzt. Diese Versuche laufen nunmehr neun Monate und zeigen praktisch das gleiche Verhalten wie die Dauerversuche mit Kontakten aus Frischmaterial.

Mit diesen Untersuchungen wurde das labormäßige Kontaktprogramm abgeschlossen. Wenn zur Zeit noch eine größere Anzahl von Versuchen bezüglich Aromatisierung vorgesehen sind, so bestehen diese neben der Prüfung der laufenden Produktion der Toka-Kontakte, sowie der Durchführung von Dauerversuchen, vor allem in der Aromatisierung von Einzelfraktionen des A.K.-Benzins und Kreislaufbenzins der Aromatisierung größerer Biedestreifen, in

091010

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

- 5 -

Oberhausen-Holten

denen Is₂-Verbindungen anwesend sind, die nach unseren Erfahrungen erheblich zur Kohlenstoffbildung neigen, sowie in der Durchführung von Versuchen, die in der Zusammenarbeit mit der LI-Anlage (Dr. Kolling) notwendig geworden sind. Ein Teil dieses noch recht umfangreichen Versuchsprogramms ist aber bereits abgeschlossen. Die Ergebnisse sollen in einem folgenden Bericht mitgeteilt werden.

W. Kolling

001011

SIG 10

Oberhausen-Holten, den 4. Februar 1944
 Abt. HL Rg/Se.
 44/2/1

Herren Professor Dr. Martin
 Direktor Dr. Hagemann
 Direktor von Asboth
 Dipl.-Ing. Bibus.

Nachstehend erhalten Sie die Ergebnisse einiger Materialprüfversuche aus den letzten Monaten soweit sie bisher noch nicht mitgeteilt worden sind.

- 1) Probe Sicromal für Abgas von Ventilen, 10 Plättchen vom 13.7.1943. Die Versuche wurden bei 500°, 520 und 540° in bekannter Weise durchgeführt, Einsatzprodukt war die C7-Fraktion des AK-Benzins. Bei 540° betrug der Kohlenstoffverlust 3,7 Gew. %. Eine Aktivierung war in allerdings nur geringem Maße festzustellen. Die Verwendung des Materials unterhalb 500° dürfte unbedenklich sein. Nachstehend die Bilanzen:

Vers.Temp.	Flüssigausbeute	Gew. %		
		Crackgas	Wasserstoff	Kohlenstoff
500°	86,1	12,8	0,3	0,8
520°	82,7	15,6	0,3	1,4
540°	43,3	52,8	0,4	3,5

- 2) Der Spezialstahl E 1730 stand in Form eines Rundstabes zur Verfügung, von dem 10 Plättchen (Durchmesser 17 mm, Dicke 4 mm) abgedreht wurden und als solche zum Einsatz kamen. Ursprünglich war lediglich eine Untersuchung bis 500° verlangt worden. Infolge der außerordentlich günstigen Bilanz wurde die Temperatur bis 560° heraufgetrieben. Hierbei wurde gefunden, daß dieses Material eines der besten war, die je bei uns zur Untersuchung eingesetzt wurden. Nach 75 Std. bei 560° war eine Aktivierung nicht festzustellen. Das Material war nach dem Ausbauen blank und wies keinerlei Rost- und Zunderbildung auf. Nachstehend die Bilanzen:

Vers.Temp.	Flüssigausbeute	Gew. %		
		Crackgas	Wasserstoff	Kohlenstoff
460°	95,6	4,0	0,2	0,2
480°	96,7	3,0	1,2	0,1
500°	91,5	8,1	0,3	0,2
520°	84,5	15,1	0,1	0,3
540°	86,4	12,9	0,2	0,5
560°	75,8	21,6	0,2	2,5

- 3) Fünf Proben 100 x 20 x 5 mm Diffusal-Stahl (mit Kerb) wurden anschließend auf Reaktionsträgheit untersucht. Für unsere Zwecke war dieses Material völlig ungeeignet. Schon nach kurzer Zeit bei 540° war eine starke Rost- und Zunderbildung festzustellen, demgemäß stieg auch die Kohlenstoffbildung

b.w.

901012

außerordentlich an. Nachstehend die Bilanzen:

Vers.Temp.	Gew. %			
	Flüssigausbeute	Crackgas	Wasserstoff	Kohlenstoff
500°	80,7	18,8	0,1	0,5
520°	69,8	29,4	0,1	0,7
540°	51,5	37,3	1,0	10,1

- 4) Desgleichen waren fünf Proben 100 x 20 x 5 mm Diffusalstahl (ohne Kerb) auf Reaktionsträgheit zu untersuchen. Auch dieses Material dürfte für unsere Zwecke nicht in Betracht kommen, da bei 540° schon nach kurzer Zeit starke Aktivierung, ferner Rost- und Zunderbildung sich zeigten. Nachstehend die Bilanzen:

Vers.Temp.	Gew. %			
	Flüssigausbeute	Crackgas	Wasserstoff	Kohlenstoff
500°	81,3	18,3	0,1	0,4
520°	69,7	26,2	1,0	3,2
540°	52,2	27,7	5,4	14,8

- 5) Zuletzt wurde von den Deutschen Röhrenwerken noch ein Rundstab von 18 mm Ø übersandt, bezeichnet E 1751. Hiervon wurden wieder 10 Plättchen von 4 mm Dicke abgedreht und zur Untersuchung eingesetzt. Nach 34 Std. bei 520° trat ein Rohrbruch ein, der einen Ausbau erforderlich machte. Trotzdem zu diesem Zeitpunkt der Kohlenstoff noch nicht stark angestiegen war, zeigten die ausgebauten Plättchen bereits erhebliche Rost- und Zunderbildung, sodaß von einer weiteren Prüfung abgesehen wurde. Auch dieses Material dürfte für unsere Zwecke nicht in Betracht kommen. Nachstehend die Bilanzen:

Vers.Temp.	Gew. %			
	Flüssigausbeute	Crackgas	Wasserstoff	Kohlenstoff
480°	95,7	4,1	0,1	0,1
500°	95,8	3,8	0,2	0,3
520°	95,5	4,0	0,1	0,4