

Oberhausen-Holtan, den 1. März 1942.

Bt. RL - Pt/Beh.

42/3/9

3448-30/501-33

Herrn Prof. Martin,
" Dr. Hagemann,
" Direktor Alberts,
" Dr. Kolling,
" Dr. Kottig,

000035

je besonders.

Betre: Regeneration des Aromatisierungskontaktes.

Zur Aromatisierung synthetischer Kohlenwasserstoffe wird ein Kontakt angewandt, der aus ca. 22 % Cr_2O_3 und 78 % Al_2O_3 besteht. Von einem Zusatz weiterer Stoffe wurde in letzter Zeit Abstand genommen. Als Ausgangsmaterial bei der Kontaktherstellung dient eine Chromnitratlösung, sowie ein unter besonderen Bedingungen gefälltes Al_2O_3 , über dessen Herstellung ein besonderer Bericht vorliegt. Die zu beschreibende Arbeit befasst sich mit der Aufgabe inaktiv gewordenen Kontakt in der Weise aufzuarbeiten, dass die zu seiner Herstellung erforderlichen Ausgangsmaterialien zurückerhalten werden. Zur Erreichung dieses Zieles ist es notwendig, jeden der Bestandteile, sowohl Al_2O_3 als auch Cr_2O_3 in eine lösliche Form überzuführen. Ob die Trennung der beiden Elemente nach dem Lösungsprozess erfolgte oder durch in Lösung-bringen eines Bestandteils bewirkt wird, wäre gleichgültig. Ausgehend von diesen Erwägungen wurden folgende Wege besprochen:

- 1.) Lösen des Kontaktes in ca. 50 %iger HNO_3 und weitere Verarbeitung der erhaltenen Lösung;
- 2.) Aufschluss mit Chlor bei Gegenwart von Kohle;
- 3.) Aufschluss mit Soda bei ca. 1000° ;
 - a) in reduzierter Atmosphäre;
 - b) in oxydierender Atmosphäre.

1.) Aufschluss mit ca. 50 Kiger HNO_3 .

Der auf das feinste pulverisierte Kontakt wurde in einem Rundkolben mit Steigrohr mit der ca. 20 fachen Menge ca. 50 Kiger HNO_3 zum schwachen Sieden erhitzt. Nach einigen Tagen (2 - 6 Tage) je nach der Feinheit des angewandten Materials, war der grösste Teil in Lösung gegangen.

Mit der so erhaltenen Lösung wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Teil der Lösung wurde in einer Porzellanschale eingedampft in der Hoffnung, hierdurch eine Hydrolyse eines Bestandteiles zu bewirken und so zu einer Trennung zu gelangen. Stattdessen entstand eine dickflüssige zähe Masse, die nach vollständigem Trocknen leicht zerfiel. Selbst wenn es gelingen sollte, ohne vorhergehende Trennung einen haltbaren (druckfesten) Kontakt zu gewinnen, so wäre dies ohne praktische Bedeutung, da die Arbeiten von Herrn Dr. Rottig gezeigt haben, dass ein aus $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ durch thermische Zersetzung gewonnenes Al_2O_3 inaktiv ist.

Ein anderer Teil der in $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ bzw. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ enthaltenden Lösung wurde mittels NaOH -Lauge alkalisch gemacht. Hierbei geht Al als Aluminat in Lösung, während Cr als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ausfällt. Ein kleiner Teil des Cr geht als Chromit in Lösung. Das Abfiltrieren des ausgefällten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ bietet grosser Schwierigkeiten, sodass diese Methode technisch wenig geeignet erscheint. Die hohe Adsorptionsfähigkeit gefällten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ für Alkali ist bekannt. Sie bedingt eine mehrfache Filtration und wirkt sich deshalb besonders ungünstig aus.

2.) Aufschluss mit Chlor bei Gegenwart von Kohle.

Zur Überprüfung dieser Möglichkeit wurden nur Versuche in kleinstem Massstab durchgeführt. Der feinst gepulverte und mit Kohle gemischte Kontakt wurde in ein Porzellanschiffchen gegeben und dieses in einem schwer schmelzbaren Glasrohr bei schwacher Glühhitze der Einwirkung von Chlor ausgesetzt. Sowohl Al_2O_3 als auch Cr_2O_3 wurden in die

Chloride ($AlCl_3$ und $CrCl_3$) übergeführt und sublimierten nach dem kälteren Ende des Reaktionsrohres. Infolge der verschiedenen Flüchtigkeit von $AlCl_3$ mit $CrCl_3$ trat auch eine Trennung der beiden Substanzen ein indem $AlCl_3$ als flüchtiger Körper weiterweg sublimierte. Um $CrCl_3$ in Lösung zu bringen muss es zuvor reduziert werden. Die Reaktion ging sowohl mit H_2 als auch mit Leuchtgas glatt vorstatten. Die Lösung des erhaltenen $CrCl_3$ in HCl bietet ebenfalls keine Schwierigkeiten.

Nach Angabe von Herrn Dr. Kottig soll $CrCl_3$ allerdings zur Kontaktbereitung wenig geeignet sein. Versuche in grösseren Maßstäbe wurden noch nicht durchgeführt, da zunächst die anderen Möglichkeiten erschöpft werden sollten.

3.) Aufschluss mit Soda bei ca. 1000° .

Für die Durchführung eines Aufschlusses mittels Soda ist es wesentlich, ob der Prozess in reduzierter oder oxydierender Atmosphäre vorgenommen wird. In beiden Fällen wird Al_2O_3 in Aluminat verwandelt, während Cr_2O_3 in reduzierter Atmosphäre unverändert bleibt, wird es in oxydierender Atmosphäre in Chromat verwandelt.

Sie beschreiben zunächst den erstgenannten Vorgang:
Aufschluss bei reduzierender Atmosphäre.

Der aufs feinste in der Zugelmühle gemahlene Kontakt wurde mit der 1,5 fachen Menge Soda gleichen Mahlgrades in der Mühle gemischt und in ein zylindrisches Reinnickelgefäß gebracht, das ca. 10 cm Ø hatte. Die Höhe des Gefäßes betrug ca 20 cm. Das Gefäß wurde jeweils nur zur Hälfte mit dem Reaktionsgut beschrift und dasselbe mit einer Nickelscheibe bedeckt. Der Raum bis zum oberen Rand wurde mit Kohle (Holzkohle) gefüllt und durch einen übergreifenden Beckel abgeschlossen. Die Erhitzung erfolgte in einem gutbeheizten Ofen, bei 1000° während 5 Stunden. Vergleichende Versuche hatten ergeben, dass 5 Stunden ausreichend sind, sowie dass die Temperatur 1000° nicht stark unterschritten werden darf. Bei 900° verlief die Reaktion deutlich langsamer. Bei sorgfältigen Arbeiten bildet sich so praktisch kein Chromat. Zur Weiterverarbeitung wird das vollkommen erkaltet

000038

Reaktionsgut mit 5 %iger Natronlauge behandelt, wobei das gebildete Aluminat in Lösung geht. Man filtriert von dem unveränderten Cr_2O_3 ab und bringt das Filtrat auf die für die Fällung vorgesehene Konzentration, die sich einem früheren Bericht zu Folge nach der Fällungstemperatur richtet. Nachdem das auf dem Filter verbliebene Cr_2O_3 kurz ausgewaschen ist, wird es mit verdünnter HNO_3 (ca. 5 %) nachgewaschen. Man muss vermeiden, dass das Cr_2O_3 mit reinem Wasser in Berührung kommt, da es hierbei peptisiert. Die Behandlung mit verdünnter HNO_3 dient dazu die Alkalien zu entfernen, die im alkalischen bzw. neutralen Bereich leichter absorbiert werden. Das so behandelte Cr_2O_3 kann nun zur Gewinnung von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - Lösung in konz. bzw. 50 %iger HNO_3 in der Siedehitze gelöst werden. Die Lösungsdauer betrug etwa 24 Stunden.

Durch Analyse wurde in einer Anzahl trocken auf diesem Wege gewonnener Cr_2O_3 -Proben der Cr_2O_3 -Gehalt ermittelt. Er betrug im Durchschnitt etwa 90 %.

Versuche von Herrn Dr. Rottig haben gezeigt, dass sowohl das auf diesem Wege regenerierte Al_2O_3 als auch die erhaltene $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ - Lösung einen Kontakt herstellen liessen, der hinsichtlich seiner Aktivität den aus reinen Ausgangssubstanzen bereiteten entspricht.

Es sei bemerkt, dass die Weiterverarbeitung des Aufschlußgutes möglichst noch durchgeführt werden muss, andernfalls Auffällung von Al_2O_3 aus der Aluminatlösung eintritt. Die Nichtbeachtung dieses Zustandes, der erst durch die Bearbeitung des Al_2O_3 -Problems genügend erkannt wurde, hat die starke Steigerung früherer Versuche bedingt.

Aufschluss bei oxydierender Atmosphäre.

Bei Luftzutritt verwandelt sich Cr_2O_3 unter den erwähnten Bedingungen in Chromat.

Versuche ergaben, dass die Fällung des Al_2O_3 zur Al_2O_3 Gewinnung durch die Gegenwart von Chromat nicht beeinflusst wird. Die Aufarbeitung der hierbei anfallenden verdünnten Chromatlösung bietet indessen beachtliche Schwierigkeiten. Zunächst ist es erforderlich, die Lösung anzusäuern um eine Reduktion vornehmen zu können. Der Reduktion der sauren Lösung ist indessen kein Problem. Technisch könnte SO_2 ange-

wandt werden. Zur Weiterverarbeitung muss die Lösung alkalisch gemacht werden, damit Cr sich als $\text{Cr}(\text{OH})_3$ abtrennt. Letzteres bietet nun die Schwierigkeiten, die oben erwähnt wurden.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen kann gesagt werden, dass wohl die Regenerierung mittels des Sodaaufschlusses bei reduzierender Atmosphäre der aussichtsreichste Weg ist. Versuche statt Soda Pottasche zu verwenden führten zu einem ungünstigen Ergebnis. Besonders lästig ist hier Hygroskopizität der Pottasche.

