

B
16. April 1941.

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Kolling

B e r i c h t

über die

Herstellung von Katalysatoren für die kataly-
tische Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

Als Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen sind Hydrosilikate des Aluminiums in der Patentliteratur angegeben. Es werden entweder natürliche Bleichorden, die durch eine Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure aktiviert werden oder besonders hergestellte Zeolithe evtl. mit verschiedenen Zusätzen an Metalloxyden (z.B. werden Oxyde des Ni, Co, Cu, Mn, V und Es genannt) verwendet.

Es wurde die Aufgabe gestellt, verschiedene Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit und Wirkungsweise auf die katalytische Spaltung zu untersuchen. Über einen Teil dieser Untersuchungen liegt ein Bericht vom 31.5.40 vor. Über die Herstellung der für diese Untersuchungen nötigen Katalysatoren wird im folgenden berichtet:

- 1.) Die Aluminiumhydrosilikat-Katalysatoren wurden durch Fällung einer Lösung von Natronwasserglas mit einer Lösung eines Aluminiumsalzes (entweder Aluminiumsulfat oder Aluminiumnitrat) hergestellt. Sollte ein anderes Metalloxyd zugesetzt werden, so wurde es entweder beim Fällen dem Aluminiumsals als Salz zugegeben und so mitgefällt oder der

fertige Katalysator wurde nach dem Trocknen bzw. Kalzinieren mit einer Lösung des entsprechenden Salzes imprägniert. In manchen Fällen wurden die Metalloxydasätze durch Aufsprühen der Metallsalzlösung auf den erhitzten Katalysator gewonnen.

- 2.) Es wurde auch Aluminiumoxyd als Katalysator verwendet; dieses wurde entweder durch Kalzinieren von Aluminiumnitrat oder durch Fällung von Kaliumaluminat mittels Kohlensäure hergestellt. Auch die Fällung von Aluminiumnitrat mit Ammoniak wurde versucht.
- 3.) Zur Darstellung eines Magnesiumsilikates als Katalysator wurde eine Lösung von Natronwasserglas mit Magnesiumchloridlösung gefällt.
- 4.) Aluminiumtitanat wurde durch Fällung einer Lösung von Titanylsulfat und Aluminiumsulfat mit Ammoniak hergestellt.

Die wichtigsten Angaben über die Herstellung dieser 4 Arten von Katalysatoren sind in den Tabellen I - IV niedergelegt.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Aluminiumsilikat-Katalysatoren wurden verwendet

1.) Wasserglas

(die Zusammensetzung und Konzentration ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich).

Bezeichnung	SiO ₂	Na ₂ O	Formel
a) Wasserglas techn. gepulv. (Riedel)	54,5	16,8	Na ₂ O.3,4 SiO ₂
b) " " " (Reinigungs- haus)	60,9	19,8	Na ₂ O.3,15 SiO ₂
c) " " flüssig (aus dem Säurebetr.)	26,0	7,4	Na ₂ O.3,6 SiO ₂

- 2.) Aluminiumsalze (Riedel),
a) Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9aq$ Molgew. 375
b) Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18aq$ Molgew. 666

3.) Für die verschiedenen Zusätze wurde verwendet

Chromsulfat

Bariumnitrat

Zinksulfat

Magnesiumnitrat bzw. Magnesiumchlorid

Eisennitrat

Calciumchlorid

auch gefüllte MgO bzw. CaO wurde als Zusatz angewendet.

Die in Tabelle I angegebenen Aluminiumsilikat-Katalysatoren wurden folgendermaßen hergestellt: Eine entsprechende Menge Wasserglas wurde mit Wasser verdünnt oder gelöst und diese Lösung auf die Fällungstemperatur gebracht. Gleichzeitig wurde die Aluminiumnitrat- bzw. sulfatlösung vorbereitet und erwärmt. Bei den Versuchen, bei denen Zusatzsalze zur Anwendung kamen, wurden diese der Aluminiumsalz-lösung in entsprechender Menge zugegeben. Unter gutem Rühren wurde die Aluminiumsalzlösung langsam in die Wasserglaslösung gegossen und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Std. nachgeführt. In den meisten Fällen wurde die Fällung besser, da im Wasserglas meist nicht die nötige Menge Alkali vorhanden war, um die Mineralsäure des Aluminiumsalzes zu binden. Es wurde daher, um die Fällung vollständig zu machen, in den meisten Fällen noch so lange unter Rühren bei der entsprechenden Fällungstemperatur Ammoniak zugegeben, bis nach längerem Nachrühren der p_H -Wert von 7,0 (in manchen Fällen 6,5 oder 7,5) bestehen blieb. Bei dem Katalysator S 22 wurde der p_H -Wert 7,0 mit einer entsprechenden Menge Wasserglas eingestellt. Dann wurde, um den Niederschlag völlig homogen zu haben, noch ca. $\frac{1}{2}$ Std. nachgeführt und auf eine große Kutsche filtriert. Der Filterkuchen wurde durch mehrmaliges Aufschlännen in warmem Wasser bzw. gutes Durchrühren mit warmem Wasser und nachherige Filtration gewaschen, bis er frei von Alkalisalzen war. Das Ende der Auswaschung wurde stets durch qualitative Prüfung auf die ange-

wendeten Anionen festgestellt. Der Filterkuchen wurde dann bei 110° getrocknet, auf 1 - 4 mm Korngröße gebrochen und dann noch bei 500° 2 Std. lang kalsiniert.

Bei entsprechender Konzentration der Lösungen (es sind zweckmäßig ca. 3 l Wasser/Mol SiO₂ zu verwenden) erhält man nach dem Trocknen harte Kontaktkörner von alabasterartigem Aussehen, die praktisch keinen Abrieb zeigen. Auch die Fällungsgeschwindigkeit, Fällungstemperatur bzw. Dauer des Nachrührens können auf die Struktur des fertigen Aluminiumsilikates von Einfluß sein. Bei zu hohen Konzentrationen der Ausgangslösungen wird das getrocknete Aluminiumsilikat stärkeartig, leicht abreibbar oder sogar so weich, daß es leicht zu Pulver zerdrückbar ist. Diese Modifikationen sind als Kontaktmaterial infolge ihrer geringen Festigkeit unbrauchbar.

Die in Tabelle I angeführten Analysen zeigen die Zusammensetzung der Aluminiumsilikate und lassen auch die Mengen an Zusätzen erkennen. Ferner ist noch die aus der Analyse errechnete Formel des Aluminiumsilikates angegeben, und zwar als Molsahl SiO₂ bezogen auf 1 Mol Al₂O₃.

Zu dem Katalysator S 25 ist folgendes zu bemerken: Dieses Magnesium-Aluminium-Silikat wurde durch Fällung von Wasserglas mit Magnesiumnitrat und Natriumaluminat hergestellt, so daß in diesem Falle kein Ammoniak zur Neutralisation nötig war. Da in der Mutterlauge und in den Waschwässern stets Magnesium nachweisbar war, wurde bei der letzten Waschung gefälltes MgO in den Filterkuchen eingebracht.

Tabelle V.

Imprägnierungen	MnO ₂	Ag ₂ O ₃	CuO	BPO ₄	Co	Mo	Fe ₂ O ₃
S2a = S2 mit	0,5%						
S2b = S2 "	0,5%	0,5%					
S2c = S2 "			1%				
S2d = S2 "				2%			
S2e = S2 "					1%		
S2f = S2 "				2%	1%		
S16 = S8 "						2%	
S26 = S28 "							2,5%
S27 = S23 "							4,8%

Die Tabelle V enthält eine Zusammenstellung von Imprägnierungen. Die fertig getrockneten bzw. kalcinierten Aluminiumsilikate wurden in einer Porzellanschale mit einer sehr verdünnten Lösung des entsprechenden Salzes übergossen und getrocknet. Als Mangansalz wurde Mangannitrat angewendet, als Kupfersalz Kupfernitrat, als Kobaltsalz Kobaltnitrat, als Molybdänsalz Ammoniomolybdat. Borylphosphat und Silbercarbonat wurden als verdünnte Lösungen verwendet. Die mit Fe_2O_3 imprägnierten Katalysatoren wurden in einer geheizten, rotierenden Trommel mit einer verdünnten Eisennitratlösung besprüht und danach nochmals kalciniert.

Tabelle II

S. Nr.	Aluminium-sals	g	Al_2O_3 g	H ₂ O g/l	H ₂ O Lit.	KOH 100%	H ₂ O l	gefällt mit bei °C	Zahl d. Wasch.
3	Al-nitrat	750	102	1	3	-	-	NH ₃ 60	1
4	Al-Nitrat	750	102	1		-	-	-	-
19	Roh-Tonerde	500	372	3,64	7,9	1060	7,9	CO ₂ 40	7

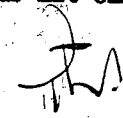
Zu den in Tabelle II angegebenen Aluminiumoxyd-Katalysatoren ist folgendes zu bemerken: Für S 3 wurde Aluminiumnitrat in Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur Neutralisation gefällt. Dann wurde einmal gewaschen, getrocknet und kalciniert. Für S 4 wurde Aluminiumnitrat im eigenen Kristallwasser geschmolzen und die Schmelze zur Trockne eingedampft. Dabei wird das Aluminiumnitrat thermisch zersetzt und bildet unter Abgabe von Nitrosdämpfen Aluminiumoxyd. Für S 19 wurde Roh-tonerde in 10%iger Kalilauge in einem Molverhältnis von 1 Al zu 1,8 KOH gelöst, filtriert, auf das doppelte Volumen verdünnt und bei 40° mit Kohlensäure gefällt. Der Filterkuchen wurde siebenmal durch Anschlammung in heißem Wasser gewaschen, getrocknet und kalciniert.

Über die Darstellung von Magnesiumsilikat (vgl. Tabelle III) ist folgendes zu sagen. In der gleichen Weise wie beim Aluminiumsilikat wurde hier eine Lösung von Wasserglas bereitet und bei 65° mit einer Lösung von Magnesiumchlorid gefällt. Die Wasserglaslösung enthielt 4 Mole SiO_2 und 5 l Wasser, die Magnesiumchloridlösung enthielt 1 Mol MgO in 7 l Wasser. Es wurde $\frac{1}{2}$ Std. nachgerührt, dann filtriert und sechsmal durch Aufschlämmen gewaschen bis das Wasser Chlorid-frei war. Dann wurde getrocknet und bei 500° kalsiniert. Die Analyse zeigte eine Formel $\text{MgO} \cdot 3,4 \text{SiO}_2$ an.

In der gleichen Tabelle ist auch noch der Ansatz für ein Chromsilikat gegeben. Hier ist Wasserglaslösung bei 20° mit Chromsulfat gefällt worden. Nach sechsmaligem Auswaschen (sulfatfrei) wurde getrocknet und kalsiniert.

Tabelle IV enthält die Angaben zur Fällung von Aluminiumtitanat. Es wurde saure Titansulfatlösung mit Aluminiumsulfatlösung gemischt und bei $50 - 70^{\circ}$ mit Ammoniak bis zum p_H 7,5 neutralisiert. Der dabei fallende Niederschlag wurde filtriert und viermal (bis zur Sulfatfreiheit) gewaschen. In der Mutterlauge war Titan bzw. Aluminium nicht nachweisbar. Der Filterkuchen wurde getrocknet und kalsiniert.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß durch Fällung von Natronwasserglas mit Aluminiumsulfat ein Permutit (Natriumaluminiumsilikat) hergestellt wurde, bei welchem nach dem Trocknen das Na_2O durch Al_2O_3 ausgetauscht wurde, indem der Permutit längere Zeit bei Siedetemperatur mit einer Aluminiumsulfatlösung behandelt wurde.



000957

Tabelle I.

S Nr.	Massenglas		Aluminium - sulfat		Zusatz Saltz	Menge g	pH mit NH ₃	Zahl der Musch.	Analyse		SiO ₂ Al ₂ O ₃	
	g	ml	g	ml					SiO ₂ wt	Al ₂ O ₃ wt		ZnO
2	250	152	2,5	3	-	-	7.0		16.6	57.6	32.9	2.6
5	708	386	6.4		-	-	7.0	50	16.9	66.2	15.9	7.1
8	200	120	2	3	-	-	13.0	7.3	60	8		ca 4
10	690	180	3	1.5	Ca-sulf	8	0.02	350	6.5	60	10	2.3
11	400	240	4	3	"	8	0.02	275	7.0	60	9	3.6
13	200	120	2	2	"	8	0.02	120	7.5	60	12	3.8
14	932	240	4	2	"	8	0.02	280	7.0	60	7	
15 ₁	932	240	4	2.5	Ba-nitr	11.5	0.04	265	7.0	80	8	
15 ₂	932	240	4	2.5	"	11.5	0.04	270	7.0	80	8	
15 _a	466	120	2	2	"	6	0.02	160	7.5	70	7	3.9
21	932	240	4	5	"	2.6	0.1	250	7.0	65	6	
22	932	240	4	5	"	2.6	0.1	Wasser 980	7.0	65	7	
17	932	240	4	2	Zn-sulf	6	0.02	NH ₃ 315	7.0	80	10	3.2
18	932	240	4	4	Mg-nitr.	2.6	0.1	265	7.0	65	7	4.1
23	932	240	4	5	"	3.2	1.25	110	7.0	80	7	8.0
28	466	120	2	2.5	Ba-nitr	41	0.05	165	7.0	60	5	
29	466	120	2	2.5	Ca-chlorid	48		145	7.0	70	6	

000958

Tabelle III.

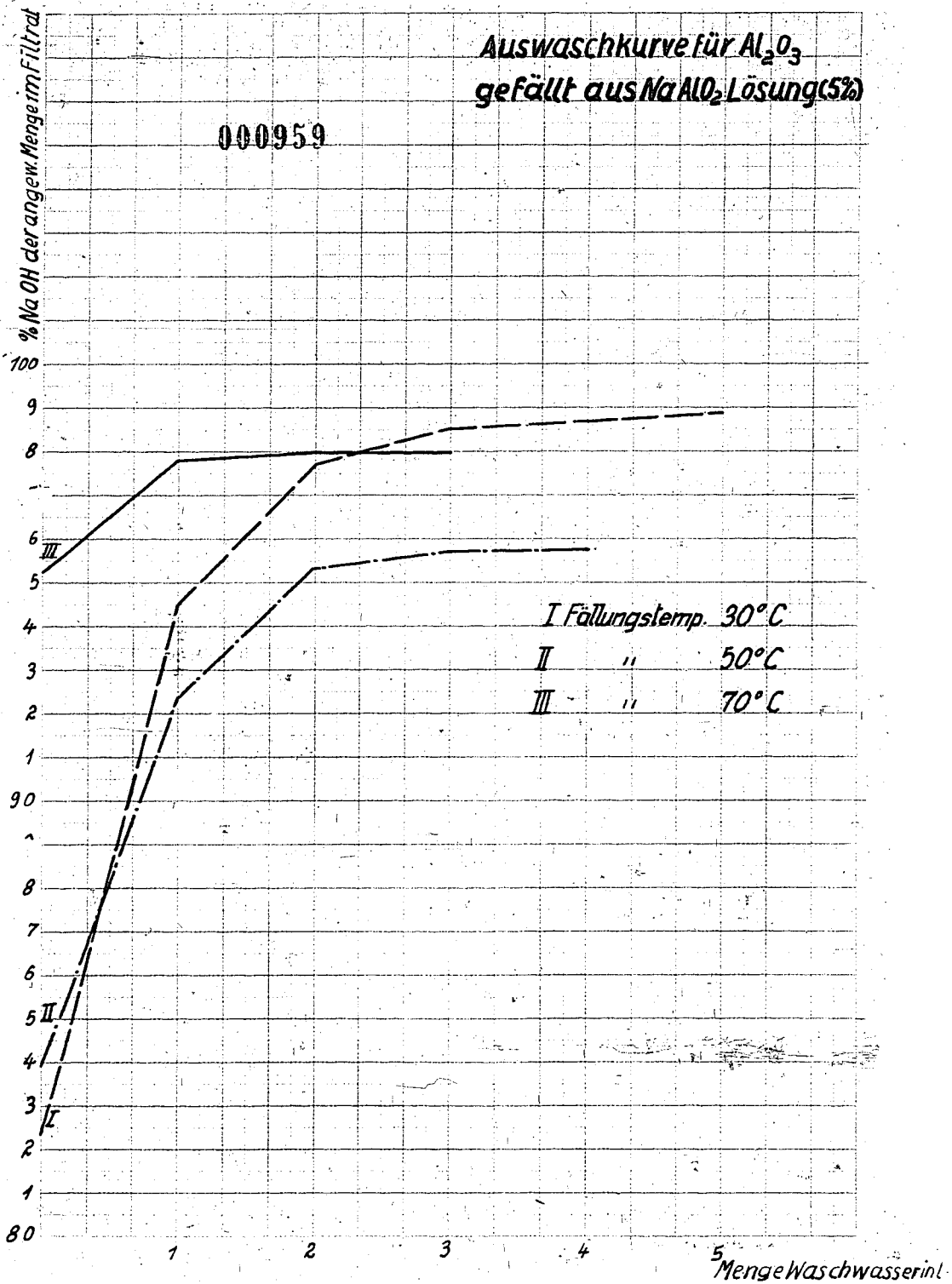
S	Wassergas		H ₂ O	Salz	Menge g	H ₂ O L	Fällungs Temp	Zahl d. Wäscher	Analyse		Formel
	g	SiO ₂ Menge							SiO ₂	MgO	
20	932	240	4	MgCl ₂	204	7	65	6	5,5	77,0	MgO · 3,4SiO ₂
9	78	47	0,79	Gr-sulf.	98	1,5	20	6			

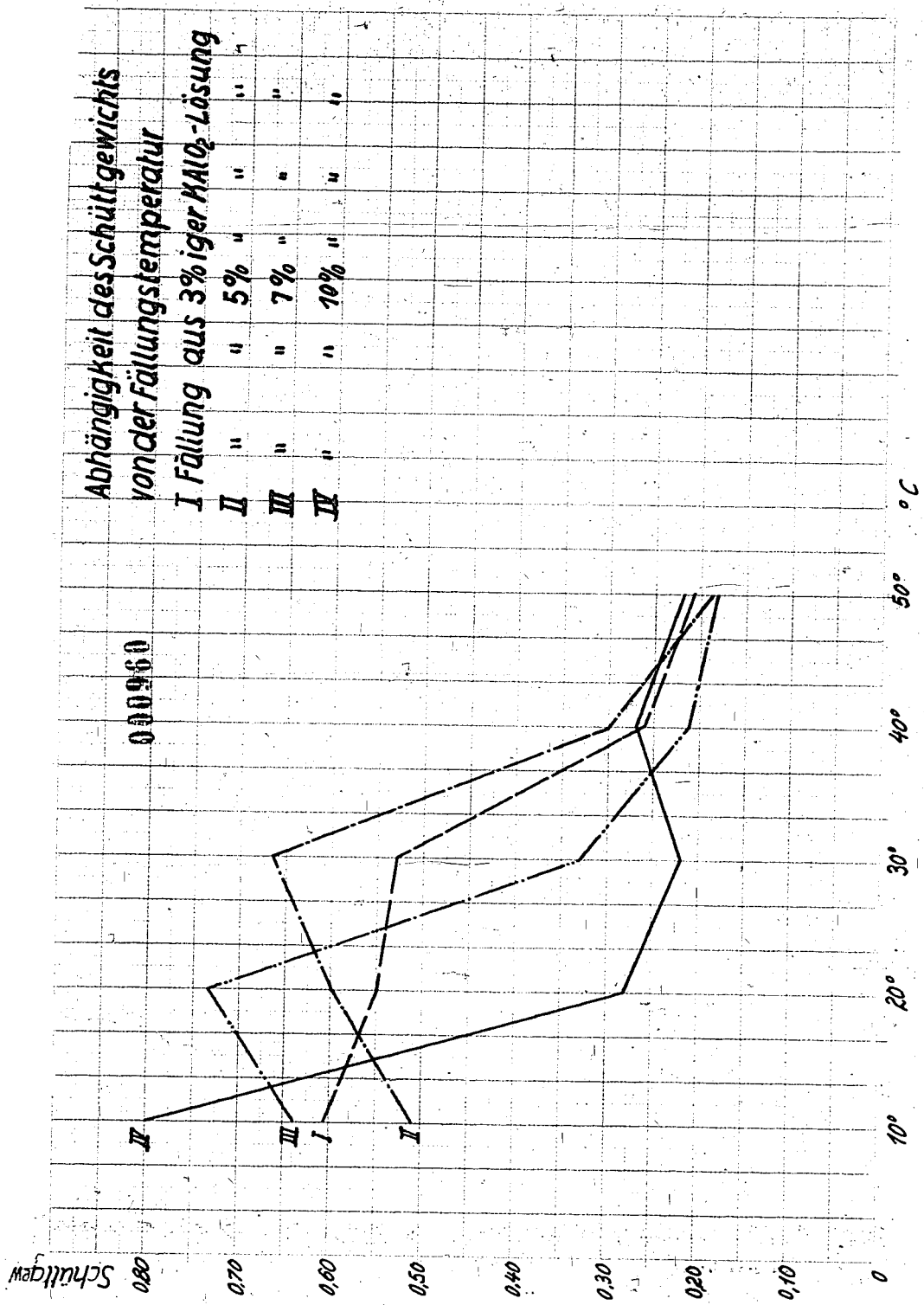
Tabelle IV.

S	Titansulfat		H ₂ O	Aluminium S = anhyd.		H ₂ O	gefällt		Zahl d. Wäscher		
	g	TiO ₂ Menge		g	Menge		mit NH ₃	bis Ph °C			
7	85	40	0,5	S	166	35,5	0,25	NH ₃	7,5	60	4

Auswaschkurve für Al_2O_3
gefällt aus $NaAlO_2$ Lösung (5%)

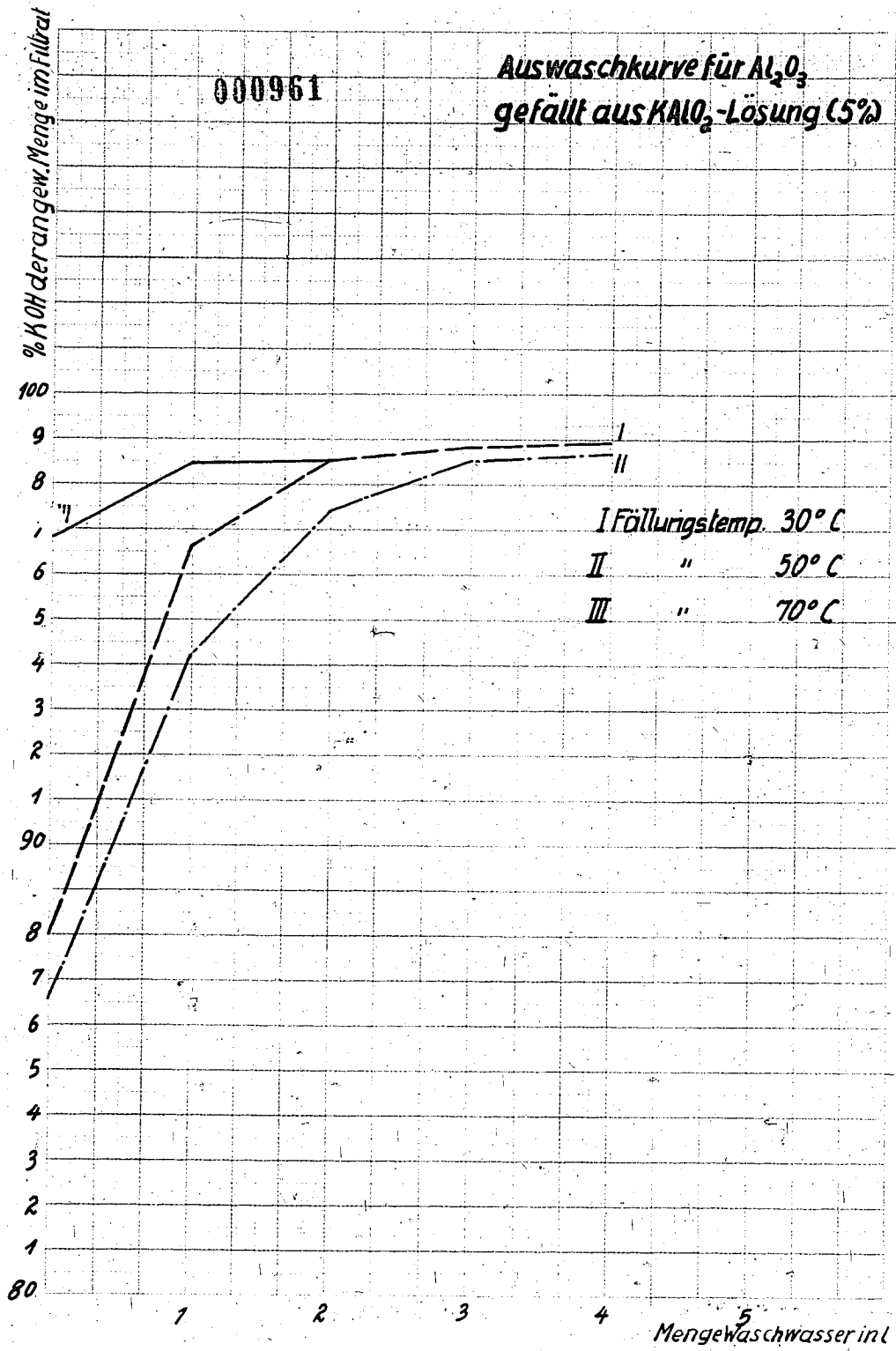
000959

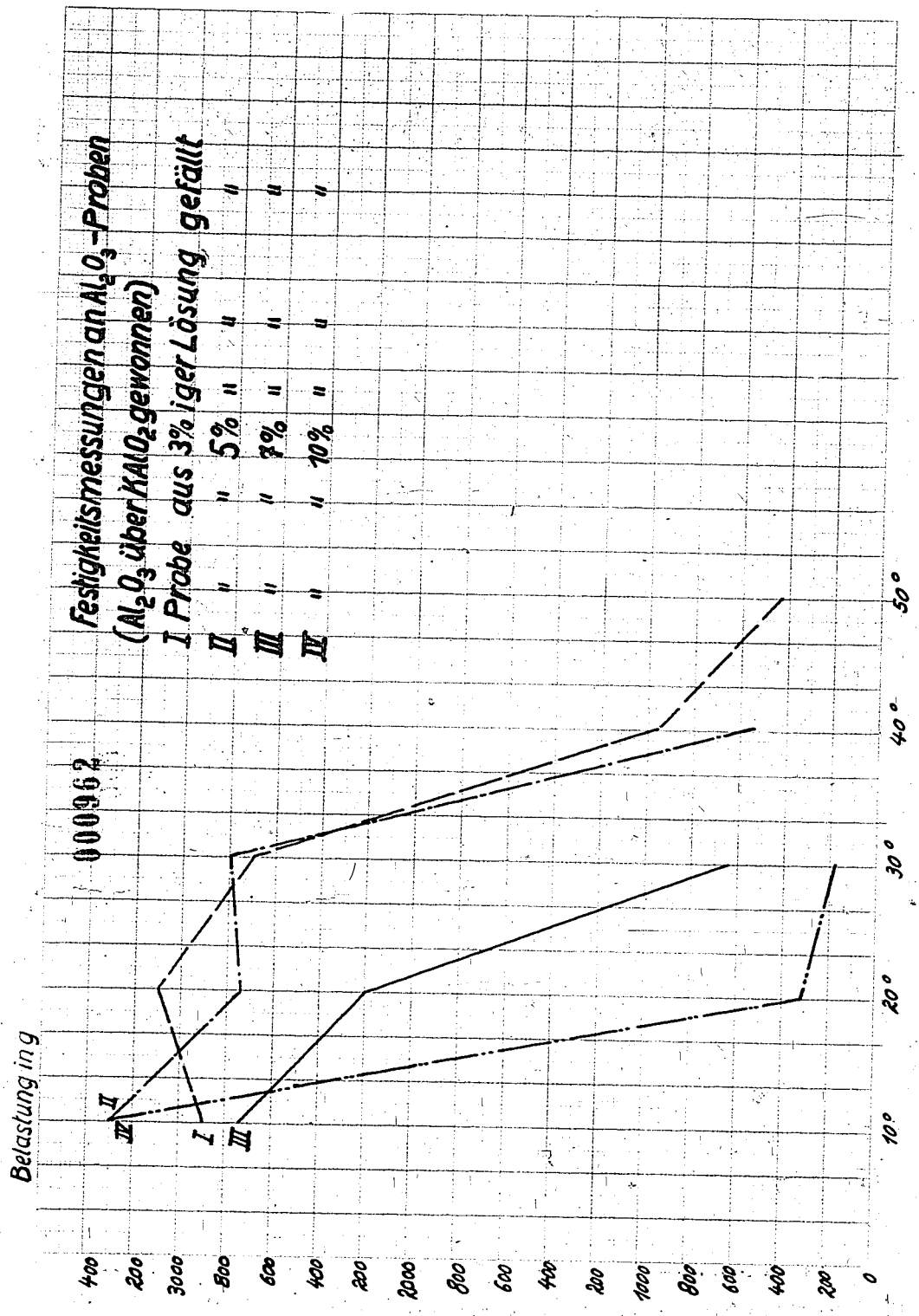


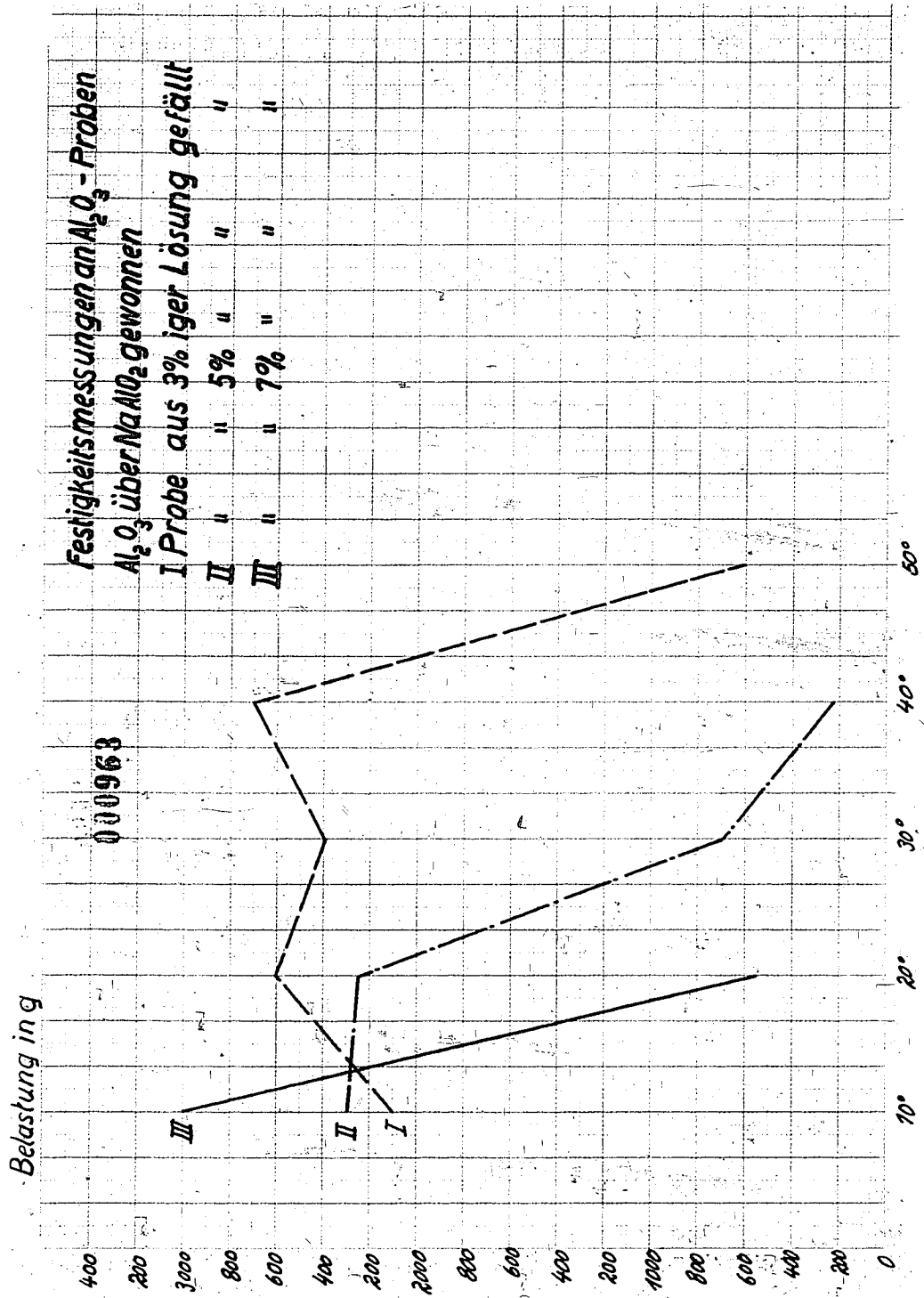


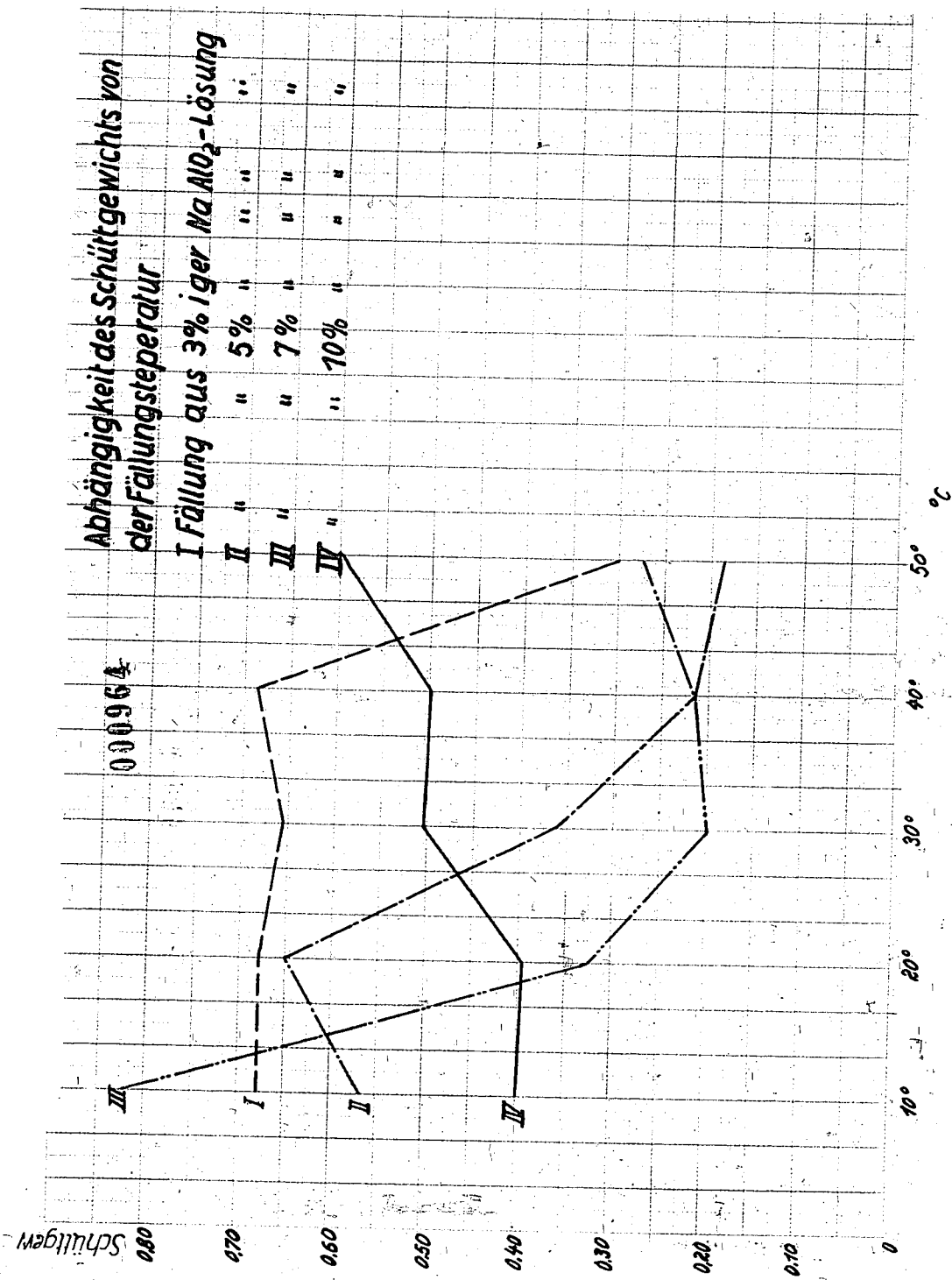
000961

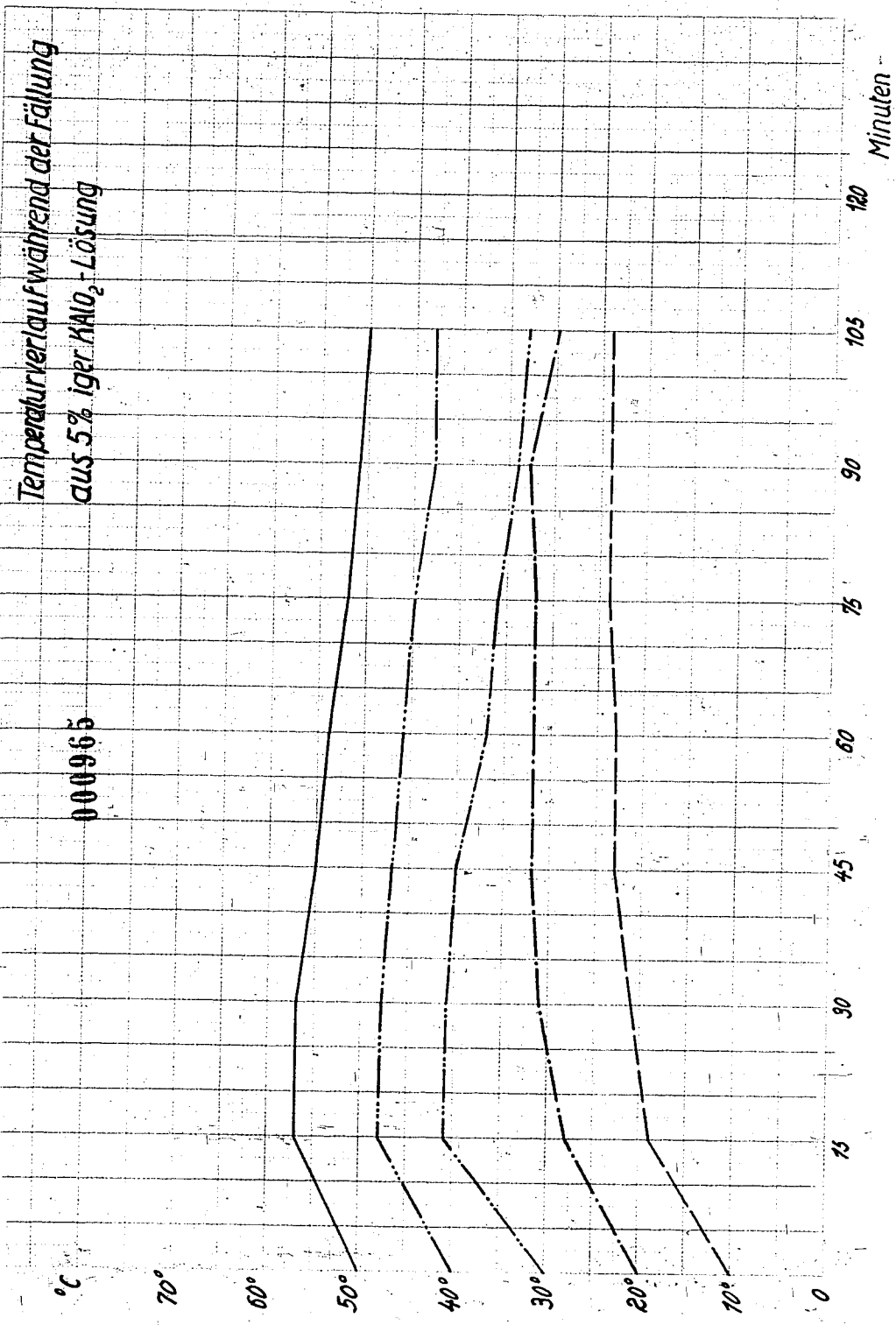
Auswaschkurve für Al_2O_3
gefällt aus $KAlO_2$ -Lösung (5%)











Temperaturverlauf während der Fällung
aus 5% iger NaAlO₂-Lösung

000966

