

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

001755

700441

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 Dauerversuche, 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 entsteht. Aller Wahrscheinlichkeit nach läßt sich eine zusätzliche Vervollkommnung 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 worden 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

Es zu unseren heutigen Kontakten erdgültig gefunden.

Nachdem der Kohlenstoff verringernde Einfluss des Alkali einmal feststand, wurde geprüft, welche Zusammensetzung bzw. letzten Endes welcher Alkaligehalt optimale Ergebnisse in 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 Fertigkontakt optimale Verhältnisse darstellt. Verwendet man anstelle von Natriumkalium, 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, so daß nach kurzer Prüfung von diesen Zusätzen wieder abgegangen wurde. Es sei hier vorweggenommen, daß, kurz nachdem die neue Erkenntnis gefunden worden war, drei Kontakte zur Prüfung im Dauer Versuch hergestellt wurden. Diese Kontakte laufen noch heute, d.h. nach eineinhalb Jahren, unter nur schwachem Aktivitätsabfall weiter. Ein 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. 80 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. % K_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° 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 rechnergemäß 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 Überhitzung 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-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 Behydrationskontakten verwendet.

Nachdem die endgültige Kontaktzusammensetzung aus zahlreichen Versuchen ermittelt werden war, wurde mit der Formgebung im Laboratoriumsmaßstabe mittels eines normalen Fleischwolfes begonnen. Es stellte sich heraus, daß durch den Alkalizusatz, wie zu erwarten war, Schwierigkeiten in der Formgebung 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 80 Gew. % im Kontakt enthalten war, bis auf einen Na_2O -Gehalt von 1,7 % ausgewaschen werden müssen. Die 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 geglähtes 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 Fertigtontakt, 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 beispielweise 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 Kalzinatortemperatur 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 Kalzinatordauer bei entsprechender Heraufsetzung der Kalzinatortemperatur nennenswert verringern, beispielsweise genügen bei einer Temperatur von 875° schon 15 - 30 Min. Doch ist diese Temperatur in technischem Maße für eine Muffel 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 , 18,5 Gew. % Cr_2O_3 und 1,5 Gew. % Na_2O 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 Kontakttherstellung 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 Siedestreifen, in

Ruhrchemie Aktiengesellschaft

Oberhausen-Holten

denen Iso-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.

00443-01759

hoyt