

Oberhausen-Holten, den 11. Juli 1939

001780

Herrn Prof. Martin  
" Dr. Hagemann  
" Dir. Alberts  
" Dipl. Ing. Wilke

*H. Rosny*  
700500

Aromatisierung (Kontaktprüfung)

Betr.: Alkaligehalt des  $Al_2O_3$   
Kalzinierungstemperatur von  $Al_2O_3$

In Rahmen der Untersuchungen von Katalysatoren zur Aromatisierung bzw. Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen wurde auch geprüft, welchen Einfluss der Alkaligehalt des Trägers  $Al_2O_3$  auf die Kontaktaktivität besitzt. 2 Versuchsreihen wurden zu diesem Zwecke durchgeführt: K 140/1-4 und K 147/1-4.

K 140/1-4: Al-Metall geraspelt von Riedel wurde in starker Natronlauge gelöst und zwar wurde der NaOH-Gehalt so bemessen, dass auf 1 g Atom Al 1 Mol. NaOH entfiel, also in der Lösung die Verbindung  $NaAlO_2$  vorhanden war. Von dem Rückstand (Schlamm, bestehend aus  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$  usw.) wurde abfiltriert; der Rückstand mehrmals mit heissem Wasser gewaschen um alles  $NaAlO_2$  in Lösung zu bringen. Dann wurde in die ca 60-70° heisse Lösung  $CO_2$  eingeleitet. Die Fällung dauerte längere Zeit - ca 24 Std.-. Die Fällungsbedingungen müssen noch näher festgelegt werden. Temperatur und Konzentration scheinen wesentlich zu sein, weniger bezügl. der absol. Kontaktaktivität als bezügl. des Schüttgewichtes des späteren  $Al_2O_3$ , wodurch eventuelle Reparaturen an Kontakt möglich werden. Nach dem Absetzen des  $Al(OH)_3$  wurde dekantiert und auf der Nutsche abgepresst. Dann wurde das  $Al(OH)_3$  in vier gleichen Mengen geteilt. Die erste Probe wurde 2 mal, die zweite 4 mal, die dritte 6 mal und die letzte 8 mal mit je 500 ccm heissem Wasser angewaschen. Dabei fiel der  $p_H$ -Wert von weit über 9 bei dem ersten Proben auf 8,9 bei der dritten und 8,3 bei der vierten Probe. Gemessen wurde jeweils der  $p_H$ -Wert der letzten Waschwasser.      Durchschrift

Nach dem Trocknen wurde bei  $700^{\circ}$  1,5 Std. kalsiniert. Dann wurden die Schüttgewichte bestimmt. Aus Tab. I ist zu ersehen, dass ein geringer Anstieg der Schüttgewichte festzustellen ist und zwar ist das Schüttgewicht umso höher je öfter gewaschen wurde.

Von diesen 4 verschiedenen  $Al_2O_3$ -Proben wurden nun Kontakte hergestellt unter Verwendung von  $Cr(NO_3)_3 + 9 H_2O$  als Aktivator. Das Chromnitrat wurde in eigenem Kristallwasser geschmolzen und soviel  $Al_2O_3$  zugegeben, dass das Verhältnis  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  2:1 betrug. (Gewichtsverhältnis !!) Die entstandene Paste wurde getrocknet und bei  $600^{\circ}$  sersetzt. Der unter Verwendung des 2 mal ausgewaschenen  $Al_2O_3$  hergestellten Kontakts wurde als 14c/1 bezeichnet, des weiteren mit steigender Zahl der Auswaschungen von 14c/2 - 14c/4.

K 147/1-4

Diese Versuchsreihe wurde analog der vorigen durchgeführt, einige kleine Abweichungen seien kurz angegeben. Als Lösungsmittel fand dieses Mal KOH Anwendung. Die Menge entsprach wieder einem Verhältnis KOH 8 : 1 Al. Nach dem Ausfällen mit  $CO_2$  und Abfiltrieren von der Mutterlauge wurde dieses Mal folgendermassen verfahren: Das gesamte  $Al(OH)_3$  wurde mit je 4 l. heissem  $H_2O$  3 mal gewaschen. Dann wurde  $\frac{3}{4}$  der Gewichtsmenge herausgenommen. Nun wurde wieder 3 mal mit je 4 l. heissem  $H_2O$  gewaschen, anschliessend  $\frac{2}{3}$  herausgenommen. Der Rückstand wurde 3 mal mit je 3 l. heissem  $H_2O$  gewaschen und die Hälfte herausgenommen. der Rest wurde 3 mal mit je 1,5 l. heissem  $H_2O$  ausgewaschen. Das Auswaschen geschah durch Suspensieren des  $Al(OH)_3$  in dem siedenden  $H_2O$ , 5 Minuten langen Kochen und anschliessenden sofortigen Absaugen. Die einzelnen Portionen wurden getrocknet und bei  $700^{\circ}$  kalsiniert. Die Schüttgewichte der kals.  $Al_2O_3$  sind aus Tab. III zu entnehmen; genau wie bei der vorigen Versuchsreihe steigen sie mit der Zahl der Auswaschungen an.

Mit diesem  $Al_2O_3$  - Proben wurden nun Kontakte hergestellt. Das Verhältnis  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  betrug wieder 2:1. Zur Verwendung gelangte dieses Mal  $Cr(NO_3)_3 + 9 H_2O$  von Riedel, ausserdem wurden noch 5 g Ni und 0,5g MnO bezogen auf  $Cr_2O_3$  als Nitrate hinzugefügt.

Die Zersetzung erfolgte wieder bei 600 °.  
Bemerkenswerterweise ist bei den Schüttgewichten der Fertigtakte in der K 140er Reihe ein Anstieg von K140/1 nach K140/4 festzustellen, während in der K 147er Reihe ein Absinken des Schüttgewichte von K 147/1 bis K 147/5 stattfindet. K 147/1 ist unter Verwendung des 3 mal ausgewaschenen  $Al(OH)_3$  hergestellt, weiter wurde mit steigender Zahl der Auswaschungen von 147/2 bis 147/4 bezeichnet.

Die Prüfbedingungen für die Kontakte waren stets die gleichen: Reaktionstemperatur 450°, Kontaktbeaufschlagung 10 %, Reaktionsdauer 90 Min, Regenerierung 3 Min.  $H_2$ , 12 Min. Luft, 2 Min.  $H_2$ , und 5 Min.  $H_2/N_2$ .

Als wichtigstes Ergebnis aus beiden Versuchsreihen (Tab.Iu.III Reihe 3u.4) erkennt man, dass ganz eindeutig der Aromatengehalt bei den Kontakten am höchsten ist, die ein  $Al_2O_3$  als Träger enthalten, das möglichst wenig Alkali enthält. Bei K 140 steigt der Aromatengehalt von 9 % ( $Al_2O_3$  nach 2 maliger Waschung) auf 40% ( $Al_2O_3$  nach 8 maliger Waschung) während bei K 147 ein Anstieg von 25 % ( $Al_2O_3$  nach 3 maliger Waschung) auf 47.5 % ( $Al_2O_3$  nach 12 maliger Waschung) zu verzeichnen ist. Aromatengehalt in Vol. %. Man kann also allgemein sagen, dass ein Kontakt umso besser ist, je mehr sich der  $p_{H^+}$  Wert des Waschwassers dem Wert 7 nähert. Versuche, wie die Aktivität bei schwach saurem  $p_{H^+}$  Wert ( Unter Zugabe von etwas  $H_3BO_3$  oder  $H_3PO_4$ ) sein wird, sind in Vorbereitung.

Aus Tab. I u. III Reihe 1 ist ferner zu ersehen, dass bei ansteigender Aromatisierung auch der  $H_2$ - Gehalt im Endgas grösser ist. Dagegen sinkt die Flüssigausbeute etwas ab (Reihe 2). Als Beweis dafür, dass bei steigender Aromatisierung auch die Kackgasbildung und  $CH_4$ - Verluste etwas erhöht sind, wurden die Reihen 5 u. 7 in Tab. I u. III aufgetragen. Die Parallelität zwischen Reihe 1,2,5 u. 7 Tab. I u. III ist eindeutig.

In Reihe 8 Tab.I u. III ist in Gew.% Aromaten das Aromaten-Kackgasverhältnis aufgetragen. Hieraus ist zu ersehen, dass mit steigender Aktivität der Kontakte das Verhältnis sich mehr und mehr zu Gunsten der Aromaten verschiebt.

Durchschrift

700551

Man kann also sagen, dass durch die Alkalianswaschung eine Aktivitätserhöhung des Kontaktes sowohl bezüglich der Aromatisierung (Reihen 3 u. 4) als auch der Krackung (Reihe 5 Tab. I u. III) eingetreten ist, doch ist dieser Effekt bei der Aromatisierung erheblich grösser, sodass sich die Gesamtbilanz erheblich zu Gunsten der Aromaten verschiebt.

In einer weiteren Versuchsreihe wird geprüft, welchen Einfluss die Kalsinierungstemperatur von  $Al_2O_3$  auf die Kontaktaktivität besitzt.  $Al_2O_3$  (Riedel) wurde in Portionen von je 250 g bei  $400^\circ$ ,  $600^\circ$ ,  $800^\circ$  und  $1000^\circ$  kalsiniert. Aus diesen verschieden kalsinierten  $Al_2O_3$ -Proben wurden Kontakte hergestellt und zwar wieder  $Al_2O_3 : Cr_2O_3$  wie 2 : 1, ausserdem wurden 5 % Ni und 0,5 % MnO bezogen auf  $Cr_2O_3$  als Nitrate zugegeben. Die Ergebnisse veranschaulicht Tab. II.

Die Schüttgewichte sind mit Ausnahme von K 146/1, von dem das  $Al_2O_3$  bei  $400^\circ$  kalsiniert wurde, ziemlich gleich. Das hohe Schüttgewicht von  $Al_2O_3$  bei K 146/1 dürfte wohl von noch vorhandenem Hydratwasser herrühren. Dagegen steigen die Schüttgewichte der Fertigtakte von  $400^\circ$  bis  $1000^\circ$  kontinuierlich an.

Der Aromatengehalt in Vol.-% ist bei K 146/3 ( $800^\circ$ ) am höchsten. Die niedrigeren Werte von K 146/1 ( $400^\circ$ ) und K 146/2 ( $600^\circ$ ) sind wohl durch den noch vorhandenen geringen  $H_2O$ -Gehalt des  $Al_2O_3$  bedingt. Wasser ist für die Kontaktaktivität stets nachteilig. Das Absinken bei K 146/4 ( $1000^\circ$ ) dürfte wohl auf eine teilweise Rekristallisation und damit verbundenen Inaktivierung des  $Al_2O_3$  zurückzuführen sein. Die Umwandlungstemperatur in die stabile  $\gamma$ - $Al_2O_3$ -Form ( Korund ) liegt bei ca.  $1050^\circ$ .

Abgesehen von dem geringen Gehalt an Aromaten im Flüssigprodukt liegen die übrigen Werte für K146/4 günstiger. (Reihe 1, 2, 5, 7 u. 8) Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich zwischen  $800^\circ$  und  $1000^\circ$  2 Effekte überschneiden, die mit steigender Entwässerung parallel gehende Aktivitätserhöhung des  $Al_2O_3$  und die mit beginnender Rekristallisation einsetzende Aktivitätsverminderung, sodass die optimale Kalsinierungstemperatur

bei ca. 900° liegen würde. In dieser Richtung sollen  
gelegentlich noch einige Versuche durchgeführt werden.

*Hölling*

Tabella 1

1404

1402

1406

1407

101 % 12  
im Energie  
Rückstand

g Bromien:  
g Frachtgas  
in 100% Bromien

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

100

90

80

70

60

50

40

30

20

10

101 %  
konstan  
60%  
Bromien

90%  
konstan  
60%  
Bromien

Schuppen vor  
Anfang

Schuppen vor  
Partizipation 9

100%  
konstan  
60%  
Bromien

100%  
konstan  
60%  
Bromien

100%  
konstan  
60%  
Bromien

100%  
konstan  
60%  
Bromien

100%  
konstan  
60%  
Bromien

100%  
konstan  
60%  
Bromien

Tabella J

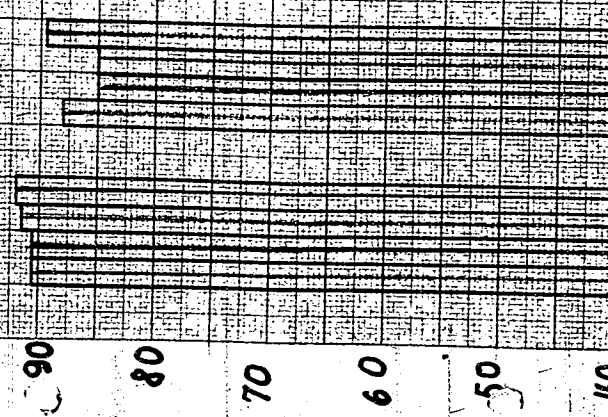
146/1

146/2

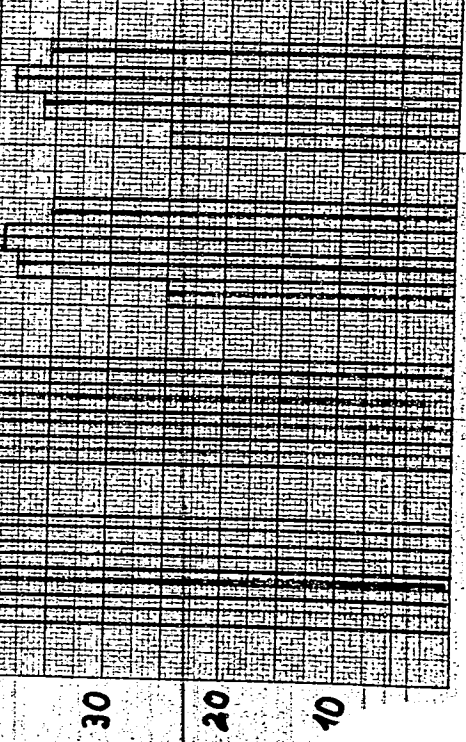
146/3

146/4

100 Gew. %  
m. Endgas  
Flussgas

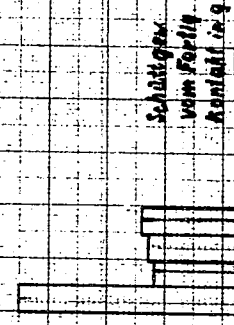


Vel. %  
Aromaten

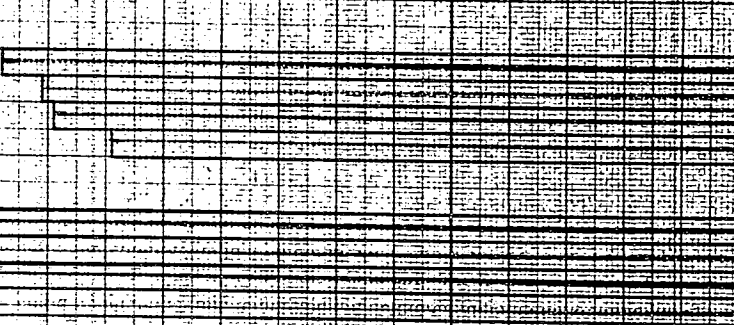


Aromaten  
in Gas

Sättiger  
vom 11. 9. 1919



Sättiger  
vom 11. 9. 1919



Gew. %  
Aromaten



147H  
147I  
147J  
147K

Tab. 3

001787

Vol.% H<sub>2</sub> im  
Erndgas  
Gew.% Flüssig  
produkt

Aromaten zu  
Crackgas in  
Gew.% Aromaten

Schüttgew.  
von H<sub>2</sub>O in g.  
Schüttgew.  
von Ferligkon-  
takt in g.

Vol.%  
Aromaten  
Gew.%  
Aromaten

Gew.%  
Crackgas  
Gew.%  
Etherol

100  
90  
80  
70  
60  
50  
40  
30  
20  
10

