

Herrn Professor Martin
Dr. Hagenmann
Direktor Alberts
Hpt.-Ing. von Aebeth
Dr. Kelling

Zusammenfassung: Aromatisierung; Katalysatorkonstruktion.
Einfluss der Sauerstofftemperatur auf die Katalysatorkonstruktion.

In Verlauf der Untersuchungen über Aromatisierungskatalysate wurde nach geprüft, welchen Einfluss die Katalysatorkonstruktionstemperatur auf die Katalysatorkonstruktion ausübt. Die Herstellung der Katalysate erfolgte demnach, dass 1000 g Al_2O_3 (aus Al-Metall über $K_2Al_2O_7$ gefällt mit CH_3COOH , getrocknet und bei 700° halbiert) mit 1500 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 40 g $Sn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 6 g $Sn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ und wenig Wasser zu einer Paste angerührt wurden. Diese Paste wurde 24 Std. getrocknet. Dann wurde in 4 ungleichen Teilen geteilt. Die Sauerstofftemperaturen betragen 450° , 500° , 550° und 600° . $X_{100/I}$ war die Ausbeute des bei 450° sauerstofftemperaturteil des Gesamtproduktes, dann weiter $X_{100/II}$ des bei 500° , $X_{100/III}$ des bei 550° und $X_{100/IV}$ des bei 600° sauerstofftemperaturanteile. Die Prüftemperaturen betragen je 450° und 450° , die Reaktionsdauer 1 Std. Während dieser Zeit werden 20 g (auf Flüssigprodukt bezogen) des Katalysatorkonstruktion an beiden über dem Katalysator geleitet. Die Ausbeute des Katalysatorkonstruktion nach jeder Reaktion erfolgte mit Luft, anschließend wurde nach einer Stickstoffatmosphäre mit H_2/N_2 vermischt. Die Angaben für die Katalysatorkonstruktion gelten nur für Teil I. Der Sauerstofftemperatur von Teil II war etwas anders konstruiert worden. Die zur Sauerstofftemperatur waren die Bedingungen gleich. Dann wurde wie folgt vorgefahren: Der Gesamtzusatz wurde in 2 Anteile wie gewöhnlich bei 500° sauerstofftemperatur. Dann wurde eine Trennung in 4 Teile vorgenommen: Teil I wurde gleich weiter behandelt, Teil II wurde 2 Std. bei 700° getempert, Teil III

700515

Gelegentlich bei 500° und Teil IV schließlich bei 550°. Die Prüfbedingungen waren mit den obigen identisch bis auf die Reaktions Temperatur, die in diesem Falle jeweils 450° betrug.

Da den Ergebnissen der Tab. I ist zunächst ganz allgemein zu sagen, daß in allen Fällen bei 450° eine erhöhte Aromatisierung gegenüber 400° zu verzeichnen ist, hauptsächlich an dem entsprechend höheren Aromatengehalt und dem vermehrten H_2 -Gehalt. Dagegen ist der gegenüber 400° vergrößerte Anteil des Crackgases auf eine thermisch bedingte höhere Aufspaltung zurückzuführen und dürfte nur in untergeordneter Maße von dem Grade der Aromatisierung abhängen. (Dies wurde schon früher gezeigt.) Die Flüssigkeitswerte zeigen demgemäß von 450° nach 400° eine fallende Tendenz.

Was nun die durch die Unterschiede in der Katalysatorkonzentration bedingten Verschiebungen der Aktivität anbetrifft, so ist zunächst eine optimale Sinterungstemperatur von ca. 600° festzustellen. Der Aromatengehalt ist hier in beiden Fällen zu höchsten, ebenso der H_2 -Anteil (abgesehen von dem einen Wert, der herausfällt), während der Crackgasanteil sich auf der Höhe der übrigen Versuche bewegt. Auch das Verhältnis Crackgas:Aromaten zeigt ein Optimum, was je zu erwarten ist. Leider sind die Cl_2 -Werte nicht ganz eindeutig. Es ist dies noch auf einmalige analytische Schwierigkeiten zurückzuführen, die inzwischen behoben sind. Die 450°-Werte müßten alle - dem höheren Aromatengehalt entsprechend - größer sein als diejenigen bei 400°, es ist dies aber nur bei dem letzten beiden Punkten der Fall, von denen der H_2 IV 400°-Wert unbedingt zu hoch sein dürfte. Als Grund für das Maximum der Aktivität gerade bei 500° Sinterungstemperatur dürfte anzunehmen sein, daß das sich durch Sinterung des Chromnitrat bildende Cr_2O_3 - in wesentlichen Ausmaß - hier noch nicht durch Rekristallisation an Aktivität verliert, wie es bei Sinterungstemperaturen von 550° und 600° mit großer Wahrscheinlichkeit der Fall ist. Nach den Angaben der Literatur setzt die Rekristallisation des amorphen Cr_2O_3 schon oberhalb 550° ein. Eine Sinterungstemperatur von 400° dürfte - abgesehen von dem schon 500° geringeren Aromatengehalt - schon deshalb nicht in Frage kommen, weil das unter

diesen Bedingungen anfallende Kontaktkern mechanisch nicht sehr fest ist. Beim Zerleihen finden sich noch Reste von unzerstörtem Chromnitrat, auch sind ferner geringe Mengen Wasser im Kontakt vorhanden. Möglicherweise wird hierdurch die aktivierende Wirkung des Al_2O_3 herabgesetzt. Deutlich vermindert ein schon geringer H_2O -Gehalt des Al_2O_3 deutlich dessen Aktivität. (Bericht von 26.6.39).

Die Ergebnisse der Tabelle II bestätigen sehr gut die Resultate von Tab. I. Hier hat die Nachbessige Temperatur zu einer Aktivitätssteigerung geführt, und zwar um so mehr, je höher die bei der Temperatur angewandte Temperatur war. Die Aktivitätsverringering ist ersichtlich an dem fallenden Aromatengehalt, dem fallenden H_2 -Gehalt im Gas und dem fallenden Anteil (Gew.%) H_2 in der Gesamtbilanz. Die Gaszusammensetzung bleibt auch hier praktisch konstant und demgemäß sinkt der Aromatengehalt in Aromaten-Gasverhältnis. Die OH-Verzinskurve ist auch hier nicht eindeutig - diese Versuche wurden noch vor dem obigen durchgeführt - abgesehen vom letzten Wert ist aber auch hier eine fallende Tendenz augenscheinlich. Die gegenüber der ersten Versuchsreihe hier erheblich höheren Reaktionstemperaturen zeigen deutlich als in Tab. I den schädigenden und aktivitätsmindernden Einfluss erhöhter Temperaturen auf den Kontakt.

Zusammenfassend ist also zu sagen, das Temperaturen wesentlich über 600° eine Zerschlagung des Kontaktes herbeiführen, die sich weder verhindern noch anschließend wieder beheben läßt. Solche Temperaturen sind also nach Möglichkeit auszuschließen. In der Praxis läßt sich dies allerdings bei reinem Aromatisierungskontakt kaum durchführen, da bei dem nach jeder Reaktion stattfindenden Regenerieren (Austauschen des auf dem Kontakt gebildeten Kohlenstoffes mit Luft) speziell an den aktiven Zentren Temperaturen erreicht werden, die höchstwahrscheinlich 600° erheblich übersteigen. Versuche, die entstehende Verkrustungsstoffe irgendwie abzuräumen, geben besonders günstige Ergebnisse, wenn der Kontakt inertmaterial

100517

- Siliciumit N.S. - von einer den Katalysoren vergleichbaren Größe zugemischt wurde. Die Verhältniszahlen betragen 25 % Katalysat und 75 % Inertmaterial. Die Spitzenaktivität des Katalysates dauerte länger als sonst gehalten werden, so daß anzunehmen ist, daß auch die Gesamtleistungsdauer des Katalysators durch die obige Anordnung günstig beeinflusst wird.

Heinrich Holten

