

Herrn Professor Dr. Martin  
Direktor Dr. Hagemann  
Direktor von Esbeth  
Hr. Völling  
Dipl.-Ing. Spiske

14.3.44
342

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 Leuchtversuche, befriedigende Resultate ergeben. Im 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 Ermezzufuhr, die durch die Reduktion des bei der Luftabverbrennung entstehenden Chromates mit Wasserstoff entsteht. Aller Wahrscheinlichkeit nach läßt sich eine zusätzliche Verbesserung 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.

Am Ende des Jahres 1942 wurde bei Aktivitätsprüfversuchen festgestellt, daß zwei sonst völlig gleich zusammengesetzte Katalysatoren in der Aromatenzusammensetzung, 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 vermuten, ob bei Verwendungen reinsten alkalifreien  $Al_2O_3$  sowie Chromnitrat der Zusatz von Natrium, Kalium oder Erdalkalichlorid einen Effekt, besonders bezüglich eines Abfallens der Kohlenstoffbildung besitzen würde. Sofort angestellte Untersuchungen bestätigten diese Vermutung in vollem Umfang. Damit war der



Oberhausen-Holten

Nachdem die endgültige Kontaktzusammensetzung aus zahlreichen Versuchen ermittelt worden war, wurde mit der Formgebung im Laboratoriumsmaßstab 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<sub>2</sub>O) 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<sub>2</sub>O-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-Alkali-Wert von 1,7 Gew. % Na<sub>2</sub>O, bezogen auf geglühtes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nicht immer genau treffen. Zur Zeit wird so verfahren, daß auf einen Alkaligehalt unter 1,7 Gew. % Na<sub>2</sub>O ausgewaschen und eine entsprechende Menge Na<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub>O, auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezogen, enthält und dessen Alkaligehalt somit zu hoch ist, noch einmal heiß, wodurch meistens der Alkaligehalt auf 1 - 1,3 Gew. % Na<sub>2</sub>O absinkt. Diese Menge wird im Aluminiumoxyd belassen und bei der Herstellung des Kontaktes die Differenz bis zu 1,7 Gew. % Na<sub>2</sub>O, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder 1,4 % bezogen auf Fertigungskontakt, 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 kleinerer Mengen Alkali, z.B. von 1,5 % Na<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub>O 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 Al(OH)<sub>3</sub>-Waschungen verwendet werden kann. Auch über dieses Problem wurde in einer Anzahl von Versuchen Klarheit geschaffen und festgestellt, daß beispielsweise 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.

## Ruhrchemie Aktiengesellschaft

## Oberhausen-Holten

Der Frage der Kalzinationstemperatur 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 Kalzinationsdauer bei entsprechender Heraufsetzung der Kalzinationstemperatur 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 Fertigtokontaktes 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 Kontaktherstellung 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