

16. April 1941.

7808

Sekretariat H.	
Eingang:	19.4.1941
Lfd. Nr.:	796
Beaufw.:	

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dr. Kolling

Bericht

Über die

Herstellung von Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen.

Als Katalysatoren für die katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen sind Hydrosilikate des Aluminiums in der Patentliteratur angegeben. Es werden entweder natürliche Zeolithen, 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 Mo 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 in folgendem 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 Füllen dem Aluminiumsalz als Salz zugegeben und so mitgefällt oder der

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

- 2.) Es wurde auch Aluminiumoxyd als Katalysator verwendet; dieses wurde entweder durch Kalsinieren 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- masse)	60,9	19,8	Na ₂ O.3,15 SiO ₂
c) " " flüssig (aus dem Sturzstr.)	26,0	7,4	Na ₂ O.3,6 SiO ₂

2.) Aluminiumsalse (Hiedel),

- a) Aluminiumnitrat $Al(NO_3)_3 \cdot 9aq$ [Molgew. 379]
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 gefällte MgO bzw. CaO wurde als Zusatz angewendet.

Die in Tabelle I angegebenen Aluminiumalkat-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 Zusatzsalse zur Anwendung kamen, wurden diese der Aluminiumsalslösung in entsprechender Menge zugegeben. Unter guten Rühren wurde die Aluminiumsalslösung langsam in die Wasserglaslösung gegossen und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Std. nachgeführt. In den meisten Fällen wurde die Fällung sauer, da in Wasserglas meist nicht die nötige Menge Alkali vorhanden war, um die Mineralsäure des Aluminiumsalses 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 8 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 großeutsche filtriert. Der Filterkuchen wurde durch mehrmaliges Aufschäumen in warmem Wasser bzw. gutes Durchrühren mit warmem Wasser und nachherige Filtration gewaschen, bis er frei von Alkalisalsen 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 SiO_2 zu verwenden) erhält man nach dem Trocknen harte Kontaktkörner von alabasterartigen Ansehen, die praktisch keinen Abrieb zeigen. Auch die Fällungsgeschwindigkeit, Fällungstemperatur bzw. Dauer des Nachführens 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 Molzahl SiO_2 bezogen auf 1 Mol Al_2O_3 .

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.

Inhalt	MnO_2	Ag_2O	CuO	HPO_4	Co	Ni	Fe_2O_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 "							4,0%

Die Tabelle V enthält eine Zusammenstellung von Imprägnierungen. Die fertig getrockneten bzw. kalsinierten 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. Beryllphosphat 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 kalsiniert.

Tabelle II

S Nr.	Aluminium-		Al ₂ O ₃ g Mol	H ₂ O Lit.	KOH 100%	H ₂ O l	gefällt		Zahl d. Wasch.	
	sals	g					mit	bei °C		
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

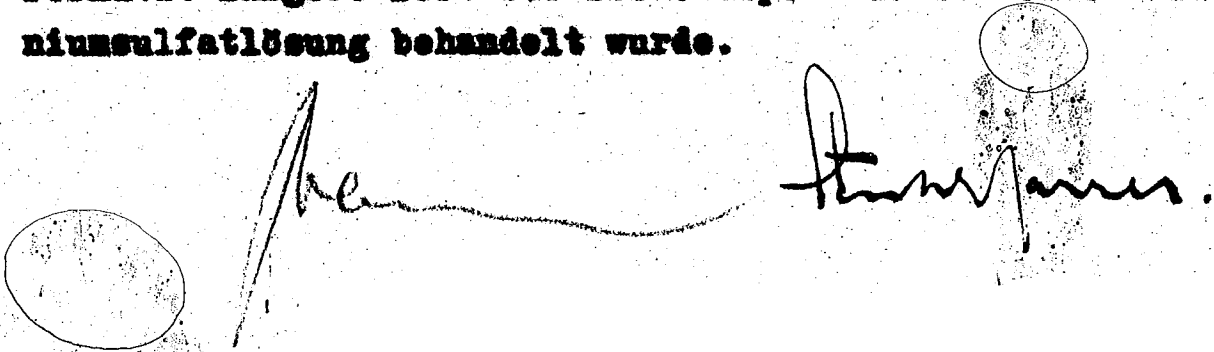
In den in Tabelle II angegebenen Aluminiumoxyd-Katalysatoren ist folgendes zu bemerken: Für S 3 wurde Aluminiumnitrat in Wasser gelöst und mit Ammoniak bis zur Neutralisation gefällt. Dann wurde einmal gewaschen, getrocknet und kalsiniert. Für S 4 wurde Aluminiumnitrat in eigenem Kristallwasser geschmolzen und die Schmelze zur Trockne eingedampft. Dabei wird das Aluminiumnitrat thermisch zersetzt und bildet unter Abgabe von Nitrosdämpfen Aluminiumoxyd. Für S 19 wurde Rehtonerde 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 Aufschlammung in heißem Wasser gewaschen, getrocknet und kalsiniert.

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 Waschwasser 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 sechsmaligen 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.



The bottom of the page features two handwritten signatures. The signature on the left is a long, flowing cursive line. The signature on the right is shorter and more compact. To the left of the first signature is a circular stamp, and to the right of the second signature is another circular stamp, both containing illegible text.

Tabelle I.

S Nr.	Wasserglas		Aluminium - s. Zusatz		Zusatz		gefällt		Zahl der Wäsch	Analyse					SiO ₂ / Al ₂ O ₃				
	g	H ₂ O Mole L	g	H ₂ O Mole L	g	H ₂ O Mole L	mit NH ₃	bis bei °C		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	ZnO	MgO					
2	250	152 2,5	3	n	550	75,6	0,74	3	-	-	-	-	-	16,6	51,6	32,9	2,6		
5	708	386 6,4	·	S	333	52	0,5	9	-	-	-	-	-	16,9	66,2	15,9	7,1		
8	200	120 2	3	S	333	52	0,5	2	-	-	-	130	7,3	60	8	ca. 4			
10	690	180 3	1,5	S	652	100	0,98	3,3	Ca-sulf	8	0,02	350	6,5	60	10	20,5	45,1	33,1	0,64
11	400	240 4	3	S	652	100	0,98	3,3	"	8	0,02	275	7,0	60	9	5,2	64,2	29,5	0,72
13	200	120 2	2	S	326	49	0,48	3	"	8	0,02	120	7,5	60	12	3,4	66,5	28,7	1,5
14	932	240 4	2	n	735	100	0,98	3,5	"	8	0,02	280	7,0	60	7				
15 ^{1/1}	932	240 4	2,5	n	720	98	0,96	3,5	Ba-mitt	11,5	0,04	265	7,0	80	8				
15 ^{1/2}	932	240 4	2,5	n	720	98	0,96	3,5	"	11,5	0,04	270	7,0	80	8				
15 ²	466	120 2	2	n	360	49	0,48	3,5	"	6	0,02	160	7,5	70	7	5,0	65,0	27,1	1,4
21	932	240 4	5	n	675	92	0,9	7	"	26	0,1	250	7,0	65	6				
22	932	240 4	5	n	675	92	0,9	7	Wasser glas 980	4	0,1	Wasser glas 980	7,0	65	7				
17	932	240 4	2	S	652	100	0,98	3,5	Zn-sulf	6	0,02	NH ₃ 315	7,0	80	10	6,7	61,0	32,0	0,4
18	932	240 4	4	n	675	92	0,90	7	Mg-mitt	26	0,1	265	7,0	65	7	4,5	67,3	26,0	0,7
23	932	240 4	5	n	675	51	0,5	7	"	320	1,25	110	7,0	80	7	5,2	76,1	16,2	2,5
28	466	120 2	2,5	n	375	51	0,5	3,5	Fe-mitt	41	0,05	165	7,0	60	5				
29	466	120 2	2,5	n	375	51	0,5	3,5	Ca-chlorid	18	0,05	145	7,0	70	6				

Tabelle III.

S Nr	Wasserglas		H ₂ O L	Salz	Mole g	H ₂ O L	Fällungs Temp	Zahl d. Waschung	Analyse			Formel
	g	SiO ₂ g							g	SiO ₂	g	
20	932	240	4	MgCl ₂	204	1	65	6	5,5	77,0	15,0	MgO · 3,4SiO ₂
9	78	47	0,79	Cr-sulf.	98	0,25	20	6				

Tabelle IV.

S Nr	Titansulfat		H ₂ O L	Aluminium		H ₂ O L	gefällt		Zahl d. Waschung		
	g	TiO ₂ g		mit NH ₃	bis PH °C		g	g		bei °C	
7	85	40	0,5	S	166	25,5	0,25	NH ₃	7,5	60	4