

3446 - 30/5.01 - 22

Aromatisation

Patent Claims

001082

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Oberhausen-Holten, den 24. Juli 1943
Abt. HL Fr/3e.

V 2

001083

Herrn Dr. S o b r i e b e r

zitiertes
Die vorstehende Zersetzung der Nitrate im Kontakt wird bei dem Aromatisierungskontakt seit langem durchgeführt. Wenn bei Aromatisierungskontakten die Nitrate zu schnell zersetzt werden, bekommen wir Pulver statt Kontakte. Deswegen ist die Einhaltung einer bestimmten Zersetzungstemperatur bei Chromnitratkontakten hier im Laboratorium durchaus bekannt und kann von Ihnen keinesfalls generell beansprucht werden. Es wäre höchstens möglich, im Zusammenhang mit einer bestimmten Herstellungsmethode auch diesen Einzelschnitt schützen zu lassen, wobei dann über die Frage der Priorität nach meiner Ansicht immer noch zu sprechen wäre. Zweckmäßig würde sein, wenn Sie sich einmal die Formulierung von Patentanmeldungen, die Ihr z. Zt. durchgeführtes Verfahren decken, durch den Kopf gehen lassen und sie mit Herrn Dr. Förster besprechen würden, damit sie klar formuliert und dann mir vorgelegt werden können. Es hat, glaube ich, erst wenn diese Anmeldungen vorliegen, Sinn, darüber zu reden, wer für die einzelnen Punkte als Erfinder infrage kommt. Eine vorherige Festlegung, wie sie von Ihnen mit dem Monatsbericht geschehen sollte, ist unzumutbar und auch bisher im Rahmen des Laboratoriums nie üblich gewesen. Die Priorität wird laut

Anordnung des Vorstandes nach Rücksprache mit den verschiedenen in Frage kommenden Herren von mir festgestellt und auf einen besondern Formlar der Patentabteilung mitgeteilt. Es ist selbstverständlich, daß jeder der Beteiligten die Möglichkeit hat, gegen meine Entscheidung einzusprechen und hat über Herrn Dr. Kalk bzw. den Vorstand eine weitere Klärung herbeizuführen.

001084

V 9

Herrn Dr. H a m p e l .Betrifft: R 64).

Das angezogene amerikanische Patent 2104235 enthält lediglich Angaben, Versuche und Kontakte, welche die Dehydrierung betreffen. Vergleiche dazu die Ansprüche 1 - 9. Wenn auch die Dehydrierung und Aromatisierung verfahrensmäßig viel Gemeinsames haben, so ist bekannt, daß gerade von der katalytischen Seite her beträchtliche Unterschiede vorhanden sind. Zum Beispiel ist es möglich, mit einem Kontakt aus Aluminium-Silikat und Chrom-Oxyd sehr gut zu dehydrieren, während praktisch keine Aromaten gebildet werden, andererseits läßt sich beispielsweise unter Verwendung von Aluminium-Oxyd-Chrom-Oxyd-Kontakten eine hohe Aromatenausbeute erreichen, Olefine werden nur in geringem Maße gebildet. Beide Kontakte enthalten als aktive Substanz Chromoxyd. Wiederum geben zum Beispiel Aluminiumoxyd-Nickelkontakte gute Ausbeuten an Aromaten Olefinen, Aromaten entstehen nur in geringem Maße.

Es war also aus den Angaben des obigen Patentes in keiner Weise zu entnehmen, daß gerade Alkali- und Manganzusätze in kleinen Mengen vorteilhaft auf die Kontaktaktivität und Kohlenstoffbildung einwirken würden. Denn 1. ist eine Kombination Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mangan-Alkali in keinem Beispiel angegeben. Erwähnt ist lediglich $KMnO_4$ auf Aluminiumoxyd; also ein Aktivator ohne Chromoxyd. (Vergleiche Seite 7, Zeile 38) Ein solcher Kontakt gibt aber praktisch keine Aromaten. Auch bezüglich der dehydrierenden Wirkung ist der Kontakt sehr schlecht, wie ein Vergleich mit den übrigen Werten der Tabelle auf Seite 7 ergibt. Eine die Aromatisierung günstig beeinflussende Wirkung ist auch überraschenderweise nur bei geringen Alkali- und Manganzusätzen vorhanden, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Kontakt besteht aus						Ar. Ausb. in Vol. %	Vers. Temp.	
75 %	Al_2O_3	17,4 %	Cr_2O_3	6,6 %	MnO	1 % Na	18	440°
76,6	"	17,6	"	5,6	"	1 "	25	"
78	"	17,9	"	3,1	"	1 "	39	"
80	"	17,7	"	1,3	"	1 "	43	"
81,6	"	17,4	"	-	1	"		"

001086

Die Werte der umstehenden Tabelle wurden nach insgesamt 10 Std. Reaktionszeit erreicht.

Unäusdentig ist der aktivitätsverschlechternde Einfluss von MnO-Zusatz speziell bei größeren Mengen zu ersehen. Selbst 1,3 % MnO-Zusatz ergeben schon einen Aktivitätsabfall von fast 10 %.

Der Vorteil des Manganzusatzes ist nun der, daß, wie auch in der Anmeldung beschrieben, die pro Reaktionsstunde abge-schiedene Menge Kohlenstoff in diesem Falle erheblich absinkt - auf nur 2/3 der Menge, die ohne Manganzusatz gefunden wird - sodaß allein hierdurch ein erheblicher technischer Vorteil entsteht, da, wie in der Beschreibung angegeben, die Wärme-regulierung jetzt bedeutend einfacher geworden ist, der Kontakt nicht mehr so stark überhitzt wird und das Verhältnis Reaktion:Regenerierung bei Kontakten mit Manganzusatz erheb-lich günstiger liegt.

Ein weiterer Vorteil kommt hinzu. Während der Kontakt mit Manganzusatz in den ersten Reaktionsstunden bezüglich der Aktivität etwas schlechter liegt als ohne Manganzusatz, kehrt sich dieses Verhältnis im weiteren Verlauf des Versuches um. Nach 100 Std. ergeben beide Kontakte bei 445° etwa gleiche Aromatengehalte von ca. 47 Vol. %. Nach weiteren 100 Std. war die Aromatenausbeute bei dem Kontakt ohne Manganzusatz auf 41 % abgesunken. Dieser Abstand bleibt auch im weiteren Verlauf des Versuches bestehen, nach 400 Std. sowie 700 Std. betragen die Aromatenausbeuten 46,41 % und 46,5:41,5 %. Zu dem oben gezeigten Vorteil einer geringeren Kohlenstoff-bildung kommt also der Vorteil einer gesteigerten Aromaten-ausbeute - speziell bei Dauerversuchen, wie sie in der Tech-nik ausschließlich Bedeutung besitzen - hinzu.

Aus dem Patent 2184235 waren diese beiden überraschenden Effekte, d.h. verringerte Kohlenstoffbildung und aktivitäts-steigende Wirkung bei Manganzusatz nicht zu entnehmen, zu dem eine Zusammenstellung von Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Mangan-Natrium dort an keiner Stelle erwähnt ist.

Horst

30. Oktober 1942.

19
a

Patentstelle.

Betr.:

In der Hauptanmeldung sind Aromatisierungskontakte beschrieben, die aus Chromoxyd-Aluminiumoxyd bestehen und einen kleinen Gehalt an Alkali bzw. Erdalkali enthalten. Es wurde gefunden, daß man diese Kontakte noch dadurch verbessern kann, daß man ihnen geringe Mengen Mangan zusetzt. Während bei alkaliisierten Kontakten, die manganfrei hergestellt wurden, die Kohlenstoffabscheidung minimale 2,2 % beträgt bei 45 % Aromaten, gelingt es besonders bei der gleichen Aromatenkonzentration, durch die Zugabe des Mangan auf 1,5 % und noch tiefer herunterzudrücken. An sich erscheint diese Verringerung der Kohlenstoffabscheidung auf den ersten Blick nicht allzu wesentlich. Gerade bei dem beschriebenen Verfahren aber hat diese Herabsetzung des Kohlenstoffs eine besondere Wirkung. ~~Man~~ Wie im Hauptpatent ausgeführt, erfolgt nach jeweiliger Reaktion eine Ausbrennung des Kohlenstoffs mit Luft. Hierbei wird durch den auf dem Kontakt abgesetzten Kohlenstoff Wärme erzeugt, die eine Temperaturerhöhung des Kontaktes mit sich bringt. Je geringer die Kohlenstoffmenge ist, umso kleiner wird die momentane sowohl wie mittlere Aufheizung des Kontaktes bei der Regenerierung sein. Mit besonderem Vorteil können Kontakte niedriger Kohlenstoffbildung angewendet werden ~~in der einfachsten Form~~ als ruhende Kontakte, die gleichzeitig Wärmespeicher für die Reaktion sind. Eine Überschlagsrechnung ergibt folgendes Bild: Bei 14 Vol.-% Kontaktbelastung werden über 1 l Kontakt = ^{6,25} 800 g Kontakt, 140 ccm = ca. 100 g Heptan gegeben. Bei 1,5 % Kohlenstoffabscheidung werden also pro Std. 1,5 g Kohlenstoff auf dem Kontakt abgeschieden. Bei der Ausbrennung ~~erzeugt~~ erzeugt 1 g Kohlenstoff ca. 9 große Kalorien, d.h., die 1,5 g erzeugen 12,5 WE. Die spez. Wärme des Kontaktes beträgt ca. 0,25. Demnach sind zur Erwärmung von ^{6,25} 800 g um 1°C

CC 10876

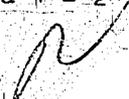
$0,6 \times 0,25 = 0,15$ große Kalorien notwendig. Da 12,5 große Kalorien erzeugt werden, tritt bei der Ausbrennung dieser Menge Kohlenstoff eine Erwärmung des Kontaktes um ca. 600°C ein. Die Speiterung dieser Wärme im Kontakt ist noch ohne weiteres zulässig, ohne d.d. durch die Temperaturerhöhung der Kontakt wesentlich geschädigt wird. Man würde man bei den mangangefreien Kontakten der Hauptanordnung ebenso verfahren, so würde sich eine Kontaktenerwärmung ergeben, die um 50 - 60 % höher liegt, d.h., der Kontakt würde sich um rd. 100°C erwärmen. Eine derartige Erwärmung aber ist schon für den Kontakt nicht mehr gut verträglich. Man ist daher gezwungen, die Reaktion in einem früheren Stadium abubrechen, d.h. häufiger auszubrennen. Dadurch werden die Belastbarkeiten der Anlage kleiner und man hat wesentlich mehr Zeit und Energie aufzuwenden für die nunmehr häufiger stattfindende Regenerierung. Man sieht also, daß diese anscheinend kleine Verbesserung in der Kohlenstoffabscheidung technisch von außerordentlich großer Wirkung ist.

Beispiele:

Der Kontakt wurde hergestellt wie in der Hauptanmeldung näher beschrieben. Während der Zalmischung wurde ihm so viel Mangannitrat zugegeben, daß der fertige Kontakt 1,3 % MnO enthielt. 250 ccm dieses Kontaktes wurden in einer elektr. Ofen auf 445° geheizt und während einer Stunde mit 25 ccm Heptan beaufschlagt. Noch nach 6 Wochen war die Aktivität des Kontaktes so gut, daß er bei unveränderter Temp. noch 47 Vol.-% Toluol im Endprodukt gab. Die Crackgasmenge betrug 2,0 % des Einsatzes, die Kohlenstoffmenge 1,5 %. Derselbe Kontakt auf die gleiche Weise, nur ohne Manganzusatz hergestellt, ergab unter sonst völlig gleichen Versuchsbedingungen nach dieser Zeit eine Crackgasmenge von 2,5 %, die Kohlenstoffmenge betrug 2,2 %.

Anspruch:

Alkalisierter Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte nach Patent Nr., dadurch gekennzeichnet, daß sie verhältnismäßig kleine Mengen, zweckmäßig etwa 1 - 2 % Manganoxyd im fertigen Kontakt enthalten.



001088

Oberhausen-Holten, den 1j. August 1943
Abt. HL Tr/Se.

Entwurf

Verfahren zur Aromatisierung oder Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

In dem Hauptpatent ist ein Kontakt für die Aromatisierung und Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen beschrieben, der aus Chromoxyd und Aluminiumoxyd etwa im Verhältnis 20 : 80 besteht. Das besondere Kennzeichen der Hauptanmeldung ist ein Alkaligehalt etwa in der Größenordnung von 1 - 3 Mol. % gerechnet auf die Summe Mol. Chromoxyd und Mol. Aluminiumoxyd im Kontakt.

Es wurde erkannt, daß die Aktivität des Kontaktes durch den Alkaligehalt im allgemeinen leidet. Dagegen wird die Daueraktivität des Kontaktes sowie besonders die Kohlenstoffabscheidung am Kontakt durch den Alkalizusatz in hervorragendem Maße verbessert. Im Nachfolgenden wird eine besondere Herstellungsform des Aluminiumoxyds sowie des Kontaktes selbst beschrieben. Erst durch die Auffindung dieser besonderen Herstellungsform gelang es, den Alkalizusatz voll zur Wirksamkeit zu bringen, da durch die besondere Herstellungsweise die Aktivität des Kontaktes so stark gesteigert wurde, daß nunmehr die Zugabe von Alkali einen vollen Vorteil gegenüber den bisher bekannt gewordenen Kontakten bedeutet.

Nach der neuen Erfindung muß das Aluminiumhydrat in ganz bestimmter Form aus Natron oder aus kaliumalkalischer Lösung gefällt werden, und zwar erfolgt die Fällung am zweckmäßigsten durch Zugabe von Kohlensäure. Anstelle von Kohlensäure kann aber auch Schwefel- oder Salzsäure verwendet werden, wobei allerdings Voraussetzung ist, daß sie in genügend feiner Verteilung zur Anwendung kommen. Für die Natriumaluminatfällung sind die wesentlichsten Zahlenangaben zu machen. Es ist notwendig, daß eine bestimmte Beziehung zwischen Temperatur und Konzentration der Lösung eingehalten wird, Gefällt wird am zweckmäßigsten immer aus einer Lösung, die gegenüber dem Natrium, errechnet aus der Formel NaAlO_2 , einen 80 %igen Überschuss an Natriumhydroxyd enthält, wobei die angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf den Gesamtalkaligehalt der Lösungen. Bei einer Konzentration von 3 % muß eine Temperatur von ca. 40° eingehalten werden. Bei einer Konzentration von 5 % muß eine Temperatur von 30° eingehalten werden. Bei einer Konzentration

von 7 % soll die Temperatur ca. 20° betragen und bei 10 figer Lösung 10°. Technisch arbeitet man am günstigsten mit Konzentrationen von etwa 5 %, weil hier die Konzentration noch nicht so niedrig ist, daß man mit allen großen Flüssigkeitsmengen belastet wäre, und auf der anderen Seite die Fällungstemperatur doch schon so hoch ist, daß es mit Anwendung von normalem Kühlwasser oder Frischwasser gelingt, während der Fällung die entstehenden Färnemengen abzuführen. Höhere Konzentrationen haben insofern gewisse Nachteile, als die praktische Erfahrung ergibt, daß hier die beim Fällungsprozess noch zulässige Temperaturschwankungsbreite verhältnismäßig klein ^{ist}, so daß leicht Fehlladungen entstehen. Außerdem wurde beobachtet, daß sich die entstehenden Hydroxyde meist schwerer auswaschen lassen. Das unter diesen Bedingungen gefällte Aluminiumhydroxyd stellt ein äußerst voluminöses Material dar, das, wie die beigelegte Probe zeigt, stärkeartigen Charakter aufweist. Das Material fällt im Großbetriebe von der Filterpresse in einer Form an, die an die bekannte Form der Hoffmann's-Stärke erinnert und auch wie diese Stärke zwischen den Fingern leicht zu einem unfühlbaren Puder zerreiblich ist.

Außerordentliche Schwierigkeiten entstanden bei der Waschung des Produktes, bis erkannt wurde, daß es notwendig ist, die Fällung schnell vorzunehmen, d.h. sie möglichst nicht über 2 Std. auszu dehnen und unmittelbar im Anschluß an die Fällung auch schnell zu filtrieren. Es erwies sich beispielsweise als praktisch unmöglich, ein Aluminiumhydroxyd noch genügend auszuwaschen, daß über 6 Std. in der Fällungslösung gealtert war. Dieser Vorgang war umso überraschender, als das beim Bayer-Verfahren auskristallisierte Aluminiumhydroxyd bekanntlich meist in etwa 100 Std. kristallisiert und dann ausgezeichnet auswaschbar ist. Erst nachdem die Fällung und die anschließende Waschung und Filtration sehr schnell durchgeführt wurde, gelang es, mit verhältnismäßig kleinen Wassermengen eine ausreichende Alkalifreiheit der Produkte zu bekommen. Der Grund für diese Verschiedenheit dürfte wahrscheinlich in der vollkommen anderen Oberflächenausbildung zu suchen sein, die dem von uns hergestellten Produkt die hervorragenden Aktivitätseigenschaften verleiht. Dabei gibt es aber ein ausgesprochenes Optimum. Fällt man beispielsweise bei Temperaturen, die gegenüber der optimalen Temperatur zu tief sind, so wird der Niederschlag glasig und sehr schlecht auswaschbar. Außerdem gibt er kein stärkeartiges, leicht zu feinem Puder zermahlbares Produkt, sondern die glasigen Stücke müssen nach dem Kalzinieren sorgfältig in geeigneten Feinstmühlen, die einem großen Verschleiß unterliegen, aufgearbeitet

001090

werden. Füllt man bei zu hohen Temperaturen, so wird das Aluminiumhydroxyd sandig, der Kontakt wird schlecht formbar und die Aktivität leidet.

Es erwies sich aber auch beim nach der Verschrift gefüllten Aluminiumoxyd, daß hier die Auswaschung auf vollkommene Alkalifreiheit, wie sie in der Literatur vielfach verlangt wird, schon sehr große technische Anforderungen stellt. Einen besonderen Effekt bedeutet daher die Erkenntnis, daß man gerade in diesem hochdispersen Aluminiumoxyd einen gewissen Alkaligehalt belassen kann, wodurch die Qualität des Kontaktes sogar in vielen Punkten ausgesprochen verbessert wird.

Die höchste Aktivität des Kontaktes hängt aber nicht nur von den Füllungsbedingungen und der Art der Auswaschung ab, sondern auch noch weitgehend von der anschließenden Kalzination sowohl des Aluminiumhydroxydes wie des Kontaktes. Es hat sich als notwendig herausgestellt, das nach der vorliegenden Art gefüllte Aluminiumhydroxyd bei 700° ca. 2 Std. zu brennen, wobei die Temperatur sowohl nach oben wie nach unten variieren kann, falls die Kalzination entsprechend gekürzt bzw. erhöht wird. Das nach der Kalzination anfallende Material ist ohne Nachmahlung für die Formgebung geeignet, da es infolge seiner stärkeartigen Beschaffenheit die Eigenschaft hat, schon in einem einfachen Knetter ohne jeden Mahlvorgang zu Pulver zu zerfallen. Beim Knetvorgang wird das Aluminiumhydroxyd mit dem Chromnitrat gemischt, wobei man das Chromnitrat zweckmäßig in einer Konzentration und Zusammensetzung anwendet, die der Formel $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Bekanntlich wird Chromnitrat für die Lederindustrie usw. auch mit niedrigerem Salpetersäuregehalt als basisches Salz geliefert. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Formbarkeit und Plastifizierung der Kontaktmassen einwandfrei nur gelingt, wenn etwa das neutrale Salz vorliegt, wobei sogar ein schwacher Säureüberschuß zulässig bzw. erwünscht ist. Für die Anteigung genügt im allgemeinen der Wassergehalt, der dem kristallisierten und bei 36° schmelzenden Chromnitrat 9 Wasser entspricht. Man kann selbstverständlich durch kleine Wasserzugaben die Plastizität beim Knetvorgang beeinflussen. Da, wie in der Hauptanmeldung beschrieben, der Kontakt einen Alkaligehalt haben soll, der möglichst 1,3 - 1,5 Gew. % Alkali auf Gesamtkontakt entspricht, so kann beim Knetvorgang dieser Alkaligehalt dadurch genau eingestellt

001091

werden, daß eine Menge Alkali zugesetzt wird, die den schon im Aluminiumoxyd und gegebenenfalls auch im Chromitrat enthaltenen Alkaligehalt auf die gewünschte Höhe bringt. Die plastifizierten Kontakte lassen sich in Strangpressen usw. gut formen. Wesentlich ist aber, daß sie in der richtigen Form thermisch vorbehandelt werden, und zwar müssen sie eine Endtemperatur von 600° für mindestens 2 Std. erreichen. Von der Erreichung dieser Temperatur hängt die Aktivität in starkstem Maße ab. Werden beispielsweise nur 500° erreicht, so ist die Aktivität des Kontaktes etwa halb so groß wie bei der Erreichung der vorschriftsmäßigen Temperatur von ca. 600° . Wird die Temperatur von 600° wesentlich überschritten, tritt gleichfalls eine Aktivitätsminderung des Kontaktes ein. Diese Überhitzung ist irreversibel, während die geringe Erhitzung durch Nachkalsinieren ausgeglichen werden kann. Aber nicht nur die Höhe und Dauer der Erhitzung, sondern auch die Temperaturführung bei der Erhitzung ist von äußerster Wichtigkeit, und zwar kommt es darauf an, daß der Kontakt langsam, d.h. zweckmäßig ca. 2 - 2 1/2 Std. auf Temperaturen von $200 - 250^{\circ}$ erhitzt wird. Erfolgt diese Erhitzung schnell, d.h. beispielsweise in einer viertel Stunde, dadurch, daß man den Kontakt direkt in einen Ofen einschieben würde, in dem die Kalzinationstemperatur des Kontaktes herrscht, so erhält man ein ganz weiches schwammiges, zum Zerfall neigendes Korn, das im technischen Betrieb außerordentliche Schwierigkeiten macht. Erhitzt man dagegen langsam, so entweicht Wasser und Nitrose unter Hinterlassung eines zwar porösen, aber sehr festen Kontaktgefüges, das beim Brennen sich noch außerordentlich erhöht, ^{oder man erhitzt langsam} so daß man auf diese Weise sehr robuste, abriebfeste Kontakte von hoher Aktivität erhält, die nur geringe Kohlenstoffabscheidung haben und daher ausgezeichnet selektiv arbeiten. Ein hoher Alkaligehalt hat übrigens technische Nachteile, da die Kontakte dadurch zu sauerstoffempfindlich werden, d.h. bei der Ausbrennung zu hohe Chromatmengen liefern, die Schwierigkeiten bei der jeweils nach der Regenerierung wieder erfolgenden Reaktion hervorrufen. Im nachfolgenden Beispiel ist die Herstellung eines Kontaktes beschrieben, wobei selbstverständlich die Zahl des Beispiels keine Einschränkung für den Umfang der vorliegenden Erfindung bedeuten.

001092

Beispiel

Ein normales, etwa 50 - 60 % Al_2O_3 enthaltendes Aluminiumhydrat des Handels wird bei 60 - 100° in 10 %-iger Natronlauge gelöst. Die Menge Natrium wird hierbei so gewählt, daß ein 80 %-iger Überschuß über den Bedarf hinaus vorhanden ist, der nach der Gleichung $\text{NaOH} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sich errechnet. Nach dem Abkühlen auf etwa 40° wird die Lösung von in ihr enthaltenen Unreinigkeiten, wie Eisen-Hydroxyd, Kieselsäure usw., abfiltriert und so verdünnt, daß sich, gerechnet auf NaOH, eine 5 %-ige Lösung ergibt. Die Verdünnung erfolgt hierbei zweckmäßig mit eisenfreiem Wasser. Sodann wird die Lösung unter guter Rührung und entsprechender Kühlung bei 25 - 35°, zweckmäßig bei 32°, mit feinverteilter gasförmiger Kohlensäure im Laufe von zwei Stunden zersetzt. Das Ende der Zersetzung läßt sich daran erkennen, daß in einer aus dem Fällbehälter entnommenen Probe bei Einleiten von Kohlensäure keine Trübung mehr auftritt. Nach vollendeter Fällung wird schnell filtriert. Es ist hierbei wichtig, daß die Lösung nicht längere Zeit, beispielsweise 6 - 15 Std., lagert, weil bei längerem Lagern Umwandlungen der ursprünglich erreichten Aluminiumhydroxyd-Form eintreten, die ein Seifigwerden der Fällung bewirken und es praktisch unmöglich machen, die Fällung zu filtrieren bzw. zu waschen. Nach der Filtration wird das Aluminiumhydroxyd auf dem Filter sofort mit heißem Wasser kräftig nach-gewaschen, bis das Waschwasser nur noch einen geringen Alkaligehalt aufweist. Das Produkt wird dann in einer Maische aufgemischt, wobei direkter Dampf bis zum Sieden der Lösung eingeleitet wird. Darauf wird wieder filtriert und etwa 10 - 20 Min. nachgewaschen, wonach wieder eine Aufmischung folgt. Unter den gegebenen Fällungs- und Waschbedingungen kann man rechnen, daß die Fällung im Anfang etwa 20 % Na_2O auf Al_2O_3 gerechnet enthält. Nach der ersten Waschung sinkt der Gehalt auf 10 %, nach der zweiten auf 5 %, nach der dritten auf 2 % und nach der vierten auf etwa 1 % ab. Dieser kann im Aluminiumhydrat belassen werden. Das Aluminiumhydrat wird sodann kalziniert und zwar so, daß es mindestens 2 Std. lang eine Temperatur von 700° erhält. Man kann auch bei 600° kalzinieren, muß dann aber wesentlich längere Kalzinationszeiten anwenden. Das so kalzinierte Aluminiumoxyd ist eine hochwertige

Kontakttrügersubstanz. Sie hat einen Charakter, der als stärkeartig zu bezeichnen ist, d.h. sie bildet ein stückiges Produkt, ähnlich der bekannten Hoffmann-Stärke, das sich leicht zwischen den Fingern zerdrücken läßt und dabei zu einem vollkommen feinen und nicht mehr sandigen Puder zerfällt. Das Produkt wird in einer Knetmaschine mit Chromnitrat, zweckmäßig in der Form des kristallisierten $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, das man in Kristallwasser auflöst, in einer solchen Menge versetzt, daß auf 80 Gew.Teile Al_2O_3 20 Gew.Teile Cr_2O_3 enthalten sind. Bei der Durchmischung wird Alkali in einer Menge zugesetzt, daß möglichst genau 2,3 Mole Na_2O auf 100 Mole des Gesamtkontaktes kommen, der dann aus 84,5 Molen Al_2O_3 und 13,2 Molen Cr_2O_3 und 2,3 Na_2O besteht. Der geknetete Kontakt wird sodann in einer Strangpresse geformt und bei einer Temperatur zwischen $150 - 250^\circ$ vorzersetzt. Bei der Vorzersetzung entweicht das Kristallwasser des Chromnitrats sowie ein großer Teil der Salpetersäure in Form von Nitrose. Die Vorzersetzung dauert zweckmäßig mindestens $1\frac{1}{2} - 2$ Std., kann aber auch ohne Schaden länger ausgedehnt werden. Ihr Ende gibt sich durch Nachlassen der Nitroseentwicklung zu erkennen. Die Fertigkalzination erfolgt durch etwa 2-stündiges Erhitzen auf 600° . Die Temperatur kann hierbei auch höher gewählt werden, doch ist dann die Erhitzungszeit entsprechend abzukürzen. Zweckmäßig ist eine Temperatur von 600° , weil bei dieser Temperatur die Gefahr einer Überhitzung fast ausgeschlossen ist. Der fertige Kontakt soll eine sattgrüne Färbung aufweisen, zu wenig gebrannte Kontakte sind schmutzig dunkelgrün, zu hoch gebrannte Kontakte werden sehr hellgrüngrau bis violett.

Patentansprüche

Aromatisierungs- bzw. Dehydrierungskontakte nach der Hauptanmeldung dadurch gekennzeichnet, daß Aluminiumoxyd verwendet wurde, das bei bestimmten Konzentrations- und Temperaturbedingungen mit Säuren aus Natronaluminatlösung schnell gefällt und unmittelbar anschließend an die Fällung durch Waschung von seinem Alkaligehalt bis zu einer bestimmten Grenze befreit wird, worauf eine Kalzination von geregelter Dauer und festgelegter Temperaturhöhe ein stärkeartiges Produkt ergibt, das mit Chromnitrat bestimmten Wasser- und Säuregehaltes unter Zugabe geregelter Alkalimengen plastifiziert und geformt und dann nach langsamer Erhitzung auf eine Vor Temperatur bei einer bestimmten Temperatur fertig kalziniert wird.

9. Dezember 1939.

Herrn Dr. K a l k .

Betrifft: Ergänzung zu Ihrem Schreiben an Herrn Dr. Martin OKW
vom 5.12.39.

.....
Das Verfahren wird durchgeführt in Gefäßen aus legierten, nicht
zundenden Stählen. Der Kontakt wird untermischt mit wärmespeicherndem,
inertem Material zur Anwendung gebracht, und zwar in der Form, daß das
inerte Material in einer Körnung, die nur unwesentlich größer ist als die
Körnung des Kontaktes und in inniger Mischung mit dem Kontakt angewendet
wird. Zu der Regenerierung kann der Kontakt von der körnigen Masse getrennt
werden. Bei der Durchführung des Verfahrens wechseln verschiedene Schalt-
perioden miteinander ab, und zwar wird nach der Reaktion das verbleibende
Reaktionsgas mit inertem Gas verdrängt; darauf wird der während der
Reaktion abgeschiedene Kohlenstoff mit Luft ausgebrannt. Die Mischung von
Kontakt und inertem, wärmespeicherndem Material ist so berechnet, daß die
durch die Ausbrennung des Kohlenstoffs freiwerdende Wärme mit einer für die
Reaktion zulässigen Temperaturerhöhung in der Mischung Kontaktmaterial -
wärmespeicherndes Material aufgespeichert werden kann. Kontakt und
wärmespeicherndes Material sind so aufeinander abgestimmt und die
Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß die abgeschiedene Menge
Kohlenstoff etwa ausreicht, den Wärmebedarf der Reaktion zu decken.
Überschußwärme kann durch zusätzliche Luftblasung abgeführt werden.
Es gelingt daher, den Kontakt in großen Türmen anzuordnen, die keine
Wärmeaustauschmöglichkeit haben, sondern die rein regenerativ betrieben
werden. Die Wärme der Ausbrennluft kann natürlich durch Wärmeaustausch usw.
ausgenutzt werden.

Herrn Dr. Truss,

In Auftrage von Herrn Dr. Volk
sende ich Ihnen den Entwurf des Schreibens an
Herrn Dr. Martin o.d.L. mit der Bitte um
nähere Angaben.

001095

6/12/39