

40/2/10

Geheim!

14. Februar 1940.

002900

Herren: Prof. Martin  
Dr. Hagemann  
Direktor Alberts  
Dipl.-Ing. von Asboth

Betrifft: Untersuchungen über die verschiedenen Aktivitätsstufen des  $Al_2O_3$  als Trägermaterial für den Aromatisierungskontakt.

Das für den Aromatisierungskontakt lange Zeit verwendete  $Al_2O_3$  von Firma Riedel de Haen war aktiv. Ebenso erhielt Dr. Hottig bei einem Versuch,  $Al_2O_3$  selbst im Laboratorium aus Al-Spänen herzustellen, ein aktives  $Al_2O_3$ , das sich in den Aromatisierungswerten von dem Riedel'schen Produkt nicht wesentlich unterschied. Andere dagegen fielen inaktiv aus. Die genauen Herstellungsbedingungen, um zu einem aktiven  $Al_2O_3$  zu gelangen, wurden damals nicht näher untersucht. Da für die LT-Anlage 400 l Kontakt für die 1. Füllung gebraucht wurden und  $Al_2O_3$  in größeren Mengen nicht zu erhalten war, sollte das  $Al_2O_3$  bei uns selbst hergestellt werden. Es zeigte sich bei den ersten Füllungsversuchen im Laboratorium, die von Dr. Petri durchgeführt wurden, daß in den meisten Fällen ein inaktives  $Al_2O_3$  erhalten wurde. Es ergab sich daher die Aufgabe, die Bedingungen zu finden, bei denen ein aktives  $Al_2O_3$  erhalten wird. Zu diesen Zwecke wurde das Gebiet der  $Al_2O_3$ -Fällung nach folgendem Schema untersucht:

Tabelle I:

| Bedingungen                           | I   | II  | III | IV  | Ya  | IIa | IIIa | IVa |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| Konzentration d. K $Al_2O_3$ -Lösung. | 20% | 20% | 20% | 20% | 5%  | 5%  | 5%   | 5%  |
| Fällungstemperatur                    | 70° | 20° | 70° | 20° | 70° | 20° | 70°  | 20° |
| Fällungsdauer Std.                    | 24  | 24  | 2   | 2   | 24  | 24  | 2    | 2   |
| Waschungen                            | 8   | 8   | 8   | 8   | 8   | 8   | 8    | 8   |

111411

Aluminium wurde in 20 bzw. 10 %iger KOH (50 % Überschuß) gelöst und in die  $KAlO_2$ -Lösungen (20 %ig und 5%ig) sofort  $CO_2$  bei je 2 verschiedenen Fällungstemperaturen und Fällungszeiten eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wurde 6 mal mit Wasser gewaschen, d.h., in der ca. 10-fachen Menge  $H_2O$  aufgeschlämmt und ca. 10 Minuten gekocht und filtriert, sodann getrocknet und bei  $700^\circ$  2 Std. gegläht. Wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, entstanden dabei sowohl in Bezug auf Gefüge und Schüttgewicht als auch auf Aktivität ganz verschiedene Produkte:

Tabelle II:

| Hr.  | Fällungsbedingungen<br>d. $Al_2O_3$ | Verlust<br>bei $700^\circ$ | Griff u.<br>Gefüge         | Schütt-<br>gew. | Vol.-%<br>Arenat. |
|------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|
| I    | 20%, $70^\circ$ , $24^h$ , 8 x      | 31 %                       | sandig, hart               | 0,50            | 20%               |
| II   | 20%, $20^\circ$ , $24^h$ , 8 x      | 26 %                       | weich, wie<br>Fuder        | 0,40            | 15%               |
| III  | 20%, $70^\circ$ , $2^h$ , 8 x       | 33 %                       | hart, feinst<br>Kristallin | 0,60            | 10,1%             |
| IV   | 20%, $20^\circ$ , $2^h$ , 8 x       | 26,6%                      | weich, fein<br>kristallin  | 0,52            | 24%               |
| Ia   | 5%, $70^\circ$ , $24^h$ , 8 x       | 35%                        | hart, sandig               | 0,80            | 32,5%             |
| IIa  | 5%, $20^\circ$ , $24^h$ , 8 x       | 33%                        | weich, mehlig              | 0,25            | 43%               |
| IIIa | 5%, $70^\circ$ , $2^h$ , 8 x        | 28,6%                      | weich, sehr<br>feinsandig  | 0,50            | 30,5%             |
| IVa  | 5%, $20^\circ$ , $2^h$ , 8 x        | 19,2%                      | weich, sandig              | 0,75            | 57,5 %            |

Die Aktivitätsprüfungen sind alle bei gleichen Bedingungen  $470^\circ$ , 20 Vol.-% Belastung durchgeführt worden. Der Versuch IVa wurde bei 2 Temperaturen  $470^\circ$  und  $490^\circ$  ausgeführt. Es zeigt sich, daß das  $Al_2O_3$  aus 20%iger Lösung gefällt, mehr oder weniger inaktiv ist, während beim  $Al_2O_3$  aus 5%iger Lösung alle Werte über 40% liegen. Da aus früheren Versuchen (siehe Bericht Dr. Rottig) bekannt war, daß die Intensivität der Waschungen von großem Einfluß auf die Aktivität ist und wahr-

scheinlich zu große anhaftende Alkalimengen den Kontakt schädigen, so erklären wir uns die verschiedene Aktivität so, daß je nach den Fällungsbedingungen mehr oder weniger schwer auswaschbare Hydroxyde entstehen, die bei gleicher Waschung dann Aktivitätsunterschiede zeigen. Das Maximum zeigt der Versuch IVa, der alle bisher dagewesenen Kontakte übertrifft. Die Schüttgewichte sind sehr verschieden, sie schwanken zwischen 0,25 und 0,8, haben aber auf die Aktivität keinen direkt erkennbaren Einfluß. (siehe IIa, IIIa, IVa).

Nach dem Ergebnis dieser Versuche bestand durchaus die Möglichkeit, das das  $Al_2O_3$  aus verdünnterer Aluminatlösung als 5%ig gefällt, noch aktiver sei. Es wurde daher eine 2%ige Lösung hergestellt und das  $Al_2O_3$  in der Kälte schnell gefällt. Der Filterkuchen war schon nach der ersten Waschung ziemlich gelartig. Dieser Zustand verschlimmerte sich nach jeder Waschung, zum Schluß machte das Filtrieren große Schwierigkeiten. Trotz 10maligen Waschen schien das Produkt noch nicht alkalifrei zu sein (das Filtrat war es), denn der Aktivitätsversuch zeigte nur 16 % Aromaten. Wahrscheinlich hat man es mit im Gel eingeschlossenen Alkali-Partikelchen zu tun, die sehr schwer herauszulösen sind. Die Verwendung einer niedrigeren Konzentration als 5 % war daher unangebracht.

Es sollte weiter festgestellt werden, ob das hochaktive  $Al_2O_3$  von Versuch IVa durch mehr als 8 Waschungen aktiver gemacht werden konnte. Derselbe Ansatz einer 5%igen K  $AlO_2$ -Lösung, der bei 20° mit  $CO_2$  schnell gefällt werden war, wurde 18 mal gewaschen. Die Aktivitätsprüfung ergab bei 470° 55 % Aromaten. Der Kontakt IVa war demnach durch 8 Waschungen genügend alkalifrei geworden, das weitere Kochen mit Wasser hatte keinen verbessernden Effekt hervorgerufen. (Siehe gleiche Beobachtungen im Bericht Dr. Retzig).

Die statt aus K  $AlO_2$  aus Na  $AlO_2$  - Lösung erhaltenen Fällungen waren alle viel schlechter, so erhielten wir bei den günstigsten Fällungsbedingungen (5%, 20°, 2<sup>h</sup>) nur 29,5% Aromaten gegenüber 55 bzw. 57 % bei dem  $Al_2O_3$  aus K  $AlO_2$  - Lösung, trotzdem der Filterkuchen 10 mal gewaschen

- 4 - 11413

worden war. Die Fällung aus 5%iger  $\text{Na Al O}_2$  - Lösung ist gelartig und die niedrige Aktivität ist wahrscheinlich wieder auf Alkaligehalt zurückzuführen, der sich schwer beseitigen läßt. Das Al-Ausgangsmaterial scheint keinen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu haben, wenn es einen gewissen Reinheitsgrad erreicht hat. Es sind Versuche sowohl mit Block-Aluminium (99,99 %ig), als auch mit Aluminiumdraht (98 - 99%ig) parallel ausgeführt worden und es ergaben sich keine Unterschiede (s.B. Al-Block 20 %, 70°, 24h, 8 x ergab 20 % Aromaten, Al-Draht 20 %, 70°, 24h, 8 x 20,5 % Aromaten).

Ein zu beachtendes Moment beim Lösen des Aluminiums in KOH ist das Selbstausfallen des Aluminiumoxydhydrats aus der Aluminatlösung, falls nicht ein gewisser Überschuß an KOH vorhanden ist. Beim sofortigen Füllen mit  $\text{CO}_2$  nach dem Lösen genügt in einer 5%igen Lösung ein Molverhältnis  $\text{Al} : \text{KOH} = 1 : 1,3$ . Muß die Lösung aber lange haltbar sein, ist das Verhältnis zu erhöhen. Das selbstausgefallene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt als Kontaktträger nur geringe Aktivität (22,5 % Aromaten) bei einem Schüttgewicht von 0,6.

Die Versuche, ob es möglich ist, durch langes Kochen mit Wasser das inaktive  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aktiv zu machen, sind noch nicht ganz abgeschlossen. Ebenso fehlen die Aktivitätsprüfungen bei den Kontakten, die mit gewöhnlichem Wasser gewaschen wurden, und bei solchen, die wir durch Schmelzen von  $\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ , Eindampfen, Verdünnen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (Hydrolase bewirkt bereits Ausfallen d.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) erhalten haben. Sie sollen in einem späteren Bericht behandelt werden.

Die nachfolgende Tabelle III gibt eine zahlenmäßige Übersicht der einzelnen Aktivitätsversuche mit Angabe der Gew. % von Flüssigsäure, Crackgas-, Wasserstoff- und Kohlenstoffbildung, neben Volumenprozentgehalt an Aromaten. Die einzelnen Punkte sind graphisch in der Figur 1 wiederzufinden. Die 3 Linien in der Figur stellen die Abhängigkeit der Flüssigsäure, Crackgasentwicklung und Kohlenstoffbildung von der Bildung der Aromaten dar (Die Abhängigkeitskurven sind von Dr. Kolling bei früheren Laboratoriumsver-

002904

- 5 -

11417

suchen mit Kontakten, die das Riedel'sche  $Al_2O_3$  enthielten, gefunden worden.) Aus der Figur ist zu ersehen, daß gerade die Kontakte mit  $Al_2O_3$ , das aus 5%iger Aluminatlösung in der Kälte gefällt worden war, sowohl in der Flüssigausschüttung höher, als auch in der Crackgas- und Kohlenstoffbildung tiefer lagen (S 22, S 34, S 43), genau so wie der von uns hergestellte Kontakt aus Riedel'schem  $Al_2O_3$  (S 1). Die Kontakte aus  $Al_2O_3$ , das aus 20%iger Lösung gefällt worden war, liegen bei geringen Aromatisierungswerten nahe der Aktivitätslinien (S 37, S 29, S 32). 2 Werte (S 31, S 33) dieser Reihe sind nicht auf der Figur eingezeichnet, da sie einen geringeren Wert als 20 % Aromaten ergaben. Besonders schlecht liegen die Werte des Kontaktes aus  $Al_2O_3$ , das an  $H_2AlO_2$ -Lösung gefällt worden war, in Bezug auf Flüssigausschüttung und Crackgasbildung. Der Wert von S 34<sup>+</sup> zeigt bei einer Aromatisierung von 79,5 Vol.% ein günstigeres Verhalten in Bezug auf Flüssigausschüttung und Crackgasbildung, während der Wert für Kohlenstoffabscheidung fast auf der Linie liegt.

- 6 -

~~11~~1418

Tabelle III

| Vers. Nr.       | Fällungsbedingungen des $Al_2O_3$                     | Nr.  | Schütt-gew. | Vol.-% Aromat. | G.W. %       |           |       |       |
|-----------------|-------------------------------------------------------|------|-------------|----------------|--------------|-----------|-------|-------|
|                 |                                                       |      |             |                | Flüssig-keit | Oruck-gas | $H_2$ | $O_4$ |
| S 1             | $Al_2O_3$ von Firma Riedel de Haen                    | -    | 0,5         | 39             | 89           | 5         | 3     | 3     |
| S <sub>29</sub> | K Al $O_{20}$ - Draht 20%, 70°, 24", 8x               | I    | 0,65        | 20,5           | 89,4         | 6,2       | 1,7   | 2,7   |
| S <sub>37</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 20%, 70°, 24", 8x               | I    | 0,5         | 20             | 91,5         | 3,2       | 1,8   | 3,5   |
| S <sub>25</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 5%, 70°, 24", 8x                | Ia   | 0,8         | 32,5           | 91           | 3,0       | 2,8   | 3,2   |
| S <sub>31</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 20 %, 20°, 24", 8x              | II   | 0,4         | 15             | 91,2         | 3,3       | 2,3   | 3,2   |
| S <sub>22</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 5 %, 20°, 24", 8x               | IIa  | 0,25        | 43             | 90,1         | 3,5       | 3,4   | 3,0   |
| S <sub>33</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 20 %, 70°, 2", 8x               | III  | 0,60        | 10,1           | 91,7         | 3,3       | 1,4   | 3,6   |
| S <sub>27</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 5 %, 70°, 2", 8x                | IIIa | 0,50        | 30,5           | 89,1         | 5,3       | 2,2   | 3,4   |
| S <sub>32</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 20 %, 20°, 2", 8x               | IV   | 0,52        | 24             | 92,7         | 2,7       | 2,1   | 2,5   |
| S <sub>34</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 5 %, 20°, 2 Std., 8x            | IVa  | 0,75        | 57,5           | 87           | 5,4       | 2,8   | 4,8   |
| S <sub>31</sub> | dto.                                                  | IVa  | 0,75        | 79,5           | 78,3         | 7,5       | 3,9   | 10,3  |
| S <sub>48</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 2 %, 20°, 2", 8x                | IVa  | 0,5         | 16,0           | 92,7         | 2,2       | 1,5   | 3,6   |
| S <sub>43</sub> | K Al $O_{20}$ - Block 5 %, 20°, 2", 15x               | IVa  | 0,6         | 53,0           | 88,5         | 5,5       | 3,4   | 2,6   |
| S <sub>40</sub> | Na Al $O_{20}$ - Block 5 %, 20°, 2 Std., 10x          | IVa  | 0,20        | 29,5           | 82,7         | 7,1       | 2,4   | 2,8   |
| S <sub>39</sub> | $Al_2O_3$ aus der $KAlO_2$ -Lösung selbst ausgefallen | -    | 0,60        | 22,5           | 90,3         | 3,9       | 2,1   | 3,7   |

+ S<sub>34</sub> wurde bei 490° durchgeführt, alle übrigen Versuche bei 470° u. 20 Vol.-% Belastung mit einer Einsatzfraktion von 20 = 0,720.

~~311419~~

Es sind weitere Versuche zur Klärung der Frage in Gang, worauf das Schwanken der Aktivität zurückzuführen ist. Jetzt kann man sagen, daß besonders grobkristallin fallende Niederschläge, ebenso wie gelartige, inaktiv sind, während feinkristalline Fällungen aktiv sind. Konzentrierte Lösungen geben gleichfalls inaktive Kontakte und KOH-Lösungen sind günstiger als Na OH Lösungen. Man kann sich vorstellen, daß grobe Kristalle wegen möglicher Includierungen, gelartige Niederschläge wegen der schweren Filtrierbarkeit und wegen der größeren anhaftenden Wassermengen schwer vom Alkali zu befreien sind, während feinkristalline Niederschläge am leichtesten auszuwaschen sind. Ferner kann man sich vorstellen, daß aus kons. Lösungen leicht mehr Alkali hängen bleibt. Und zur Erklärung der Unterschiede Na OH - K OH kann man vorläufig annehmen, daß anhaftendes K OH weniger gefährlich ist. Wie gesagt, sollen weitere Versuche hier Klarheit schaffen.

*Heinrich Spiske*

