

25. Oktober 1940.

Herrn Professor Martin
Dr. Hagemann
Direktor Alberts
Dipl.-Ing. von Asboth
Dr. Kolling

Laborat. Nr.	
Datum	11. 11. 1940
Uhrzeit	9.50
Ort	

Betrifft: Aromatisierung; Kontaktprüfversuche.
Einfluß der Zersetzungstemperatur auf die Kontaktaktivität.

Im Verlauf der Untersuchungen über Aromatisierungskontakte wurde auch geprüft, welchen Einfluß die Zersetzungstemperatur auf die Kontaktaktivität ausübt. Die Herstellung der Kontakte erfolgte derart, daß 1000 g Al_2O_3 (aus Al-Metall über K Al O_2 , gefällt mit CO_2 , getrocknet und bei 700° kalsiniert) mit 1560 g $\text{Cr (NO}_3)_3 + 9 \text{ H}_2\text{O}$, 44 g $\text{Ni (NO}_3)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$, 8 g $\text{Mn (NO}_3)_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$ und wenig Wasser zu einer Paste angerührt wurden. Diese Paste wurde 24 Std. getrocknet. Dann wurde in 4 annähernd gleiche Teile geteilt. Die Zersetzungstemperaturen betrugen 400° , 600° , 800° und 1000° . $\text{K}_{182/\text{I}}$ war die Bezeichnung des bei 400° zersetzten Teiles des Gesamtansatzes, dann weiter $\text{K}_{182/\text{II}}$ des bei 600° , $\text{K}_{182/\text{III}}$ des bei 800° und $\text{K}_{182/\text{IV}}$ des bei 1000° zersetzten Anteiles. Die Prüftemperaturen betrugen je 450° und 460° , die Reaktionsdauer 1 Std. Während dieser Zeit wurden 20 % (auf Flüssigprodukt bezogen) des Kontaktvolumens an Bensa über den Katalysator geleitet. Die Ausbrennung des Kohlenstoffes nach jeder Reaktion erfolgte mit Luft, anschließend wurde nach einer Stickstoffzwischenblasung mit H_2/N_2 reduziert. Die Angaben für die Kontaktherstellung gelten nur für Tab.I.

Der Katalysator von Tab.II war etwas anders hergestellt worden. Bis zur Zersetzung waren die Bedingungen gleich. Dann wurde wie folgt verfahren: Der Gesamtansatz wurde zunächst wie gewöhnlich bei 600° zersetzt. Dann wurde eine Trennung in 4 Teile vorgenommen: Teil I wurde nicht weiter behandelt, Teil II wurde 2 Std. bei 700° getempert, Teil III

desgleichen bei 800° und Teil IV schließlich bei 900°. Die Prüfbedingungen waren mit den obigen identisch bis auf die Reaktionstemperatur, die in diesem Falle jeweils 480° betrug.

Zu den Ergebnissen der Tab. I ist zunächst ganz allgemein zu sagen, daß in allen Fällen bei 460° eine erhöhte Aromatisierung gegenüber 450° zu verzeichnen ist, kenntlich an dem entsprechend höheren Aromatengehalt und dem vermehrten H₂-Gehalt. Dagegen ist der gegenüber 450° vergrößerte Anteil des Crackgases auf eine thermisch bedingte höhere Aufspaltung zurückzuführen und dürfte nur in untergeordneten Maße von dem Grade der Aromatisierung abhängen. (Dies wurde schon früher gezeigt.) Die Flüssigausbeute zeigt demgemäß von 450° nach 460° eine fallende Tendenz.

Was nun die durch die Unterschiede in der Kontakt-herstellung bedingten Verschiedenheiten der Aktivität anbelangt, so ist zunächst eine optimale Zersetzungstemperatur von ca. 600° festzustellen. Der Aromatengehalt ist hier in beiden Fällen am höchsten, ebenso der H₂-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 ja zu erwarten ist. Leider sind die CH-Werte nicht ganz eindeutig. Es ist dies noch auf damalige analytische Schwierigkeiten zurückzuführen, die inzwischen behoben sind. Die 460°-Werte müßten alle - dem höheren Aromatengehalt entsprechend - größer sein als diejenigen bei 450°, es ist dies aber nur bei den letzten beiden Kontakten der Fall, von denen der K_{182/IV} 460°-Wert unbedingt zu hoch sein dürfte. Als Grund für das Maximum der Aktivität gerade bei 600° Zersetzungstemperatur dürfte anzunehmen sein, daß das sich durch Zersetzung des Chromnitrates bildende Cr₂O₃ - im wesentlichen amorph - hier noch nicht durch Rekristallisation an Aktivität verliert, wie es bei Zersetzungstemperaturen von 800° und 1000° mit großer Wahrscheinlichkeit der Fall ist. Nach den Angaben der Literatur setzt die Rekristallisation des amorphen Cr₂O₃ schon oberhalb 650° ein. Eine Zersetzungstemperatur von 400° dürfte - abgesehen von dem ^{geringeren} 600° geringeren Aromatengehalt - schon deshalb nicht in Frage kommen, weil das un-
- 3 -

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

Die Ergebnisse der Tabelle II bestätigen sehr gut die Resultate von Tab.I. Hier hat die ~~zunehmende~~ Temperatur zu einer Aktivitätsabnahme 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 Endgas und dem fallenden Anteil (Gew.%) H_2 in der Gesamtbilanz. Die Crackgasmenge bleibt auch hier praktisch konstant und demgemäß sinkt der Aromatengehalt im Aromaten-Crackgasverhältnis. Die CH-Verlustkurve ist auch hier nicht eindeutig - diese Versuche wurden noch vor den obigen durchgeführt - abgesehen vom letzten Wert ist aber auch hier eine fallende Tendenz augenscheinlich. Die gegenüber der ersten Versuchsreihe hier erheblich höheren Reaktionstemperaturen zeigen deutlicher als in Tab.I den schädigenden und aktivitätsmindernden Einfluß erhöhter Temperaturen auf den Kontakt.

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß Temperaturen wesentlich über 600° eine Dauerschädigung 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 (Ausbrennen des auf dem Kontakt gebildeten Kohlenstoffes mit Luft) speziell an den aktiven Zentren Temperaturen erreicht werden, die höchstwahrscheinlich 600° erheblich übersteigen. Versuche, die entstehende Verbrennungswärme irgendwie abzuleiten, gaben besonders günstige Ergebnisse, wenn dem Kontakt Inertmaterial

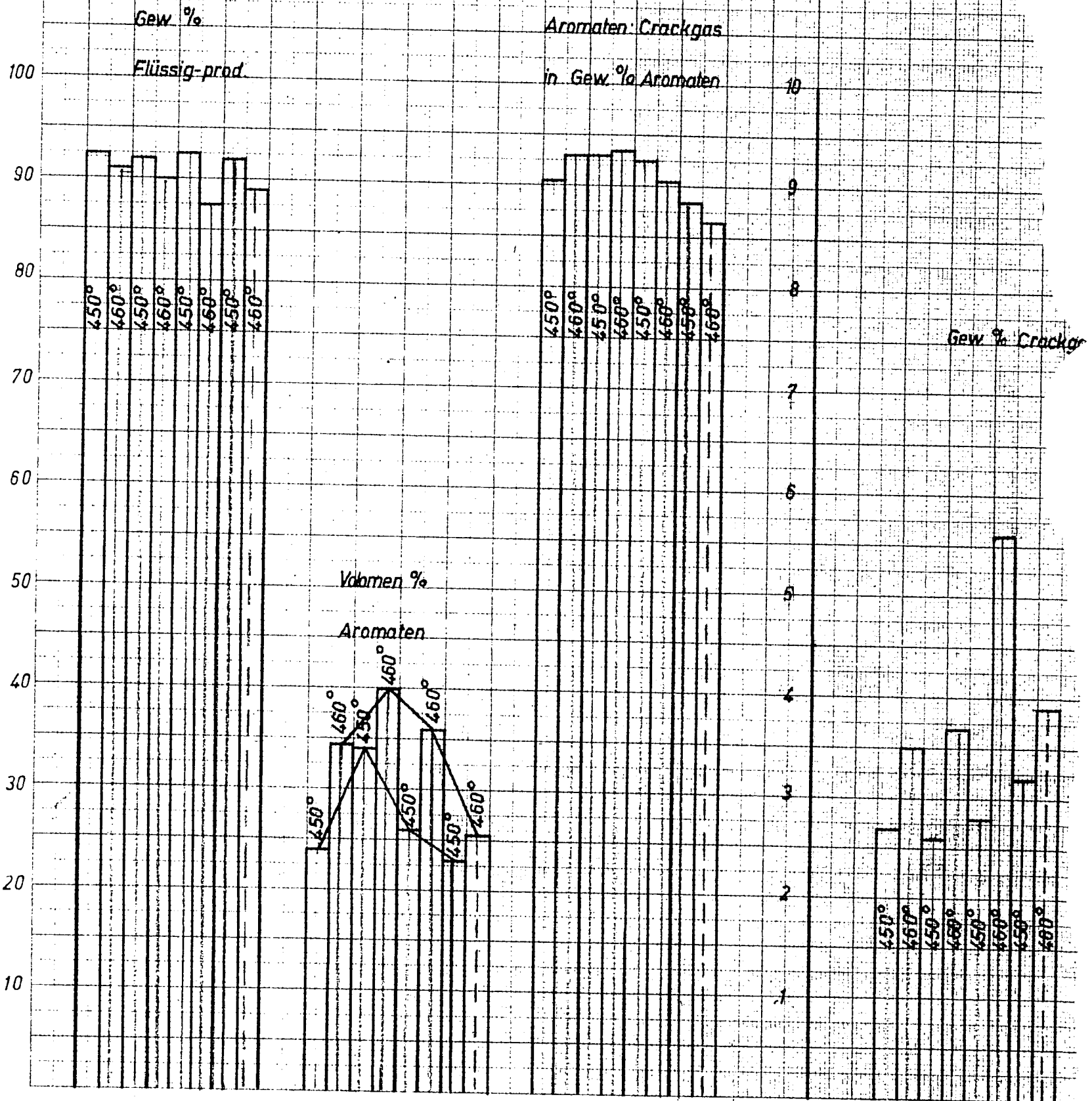
- Sillimanit u.ä. - von einer dem Kontaktkorn vergleichbaren Größe zugemischt wurde. Die Verhältniszahlen betrugen 35 % Kontakt und 65 % Inertmaterial. Die Spitzenaktivität des Kontaktes konnte länger als sonst gehalten werden, so daß anzunehmen ist, daß auch die Gesamtlebensdauer des Katalysators durch die obige Anordnung günstig beeinflusst wird.

Banking

6169A
~~240005~~ a

K 182/f bei 450° } 400° Zers. Temp.
 bei 460° }
 K 182/π bei 450° } 600° Zers. Temp.
 460° }

Tabelle I



9169A

220168 B

~~9005~~ a

K 182/177 bei 450°

bei 460°

800° Zers. Temp.

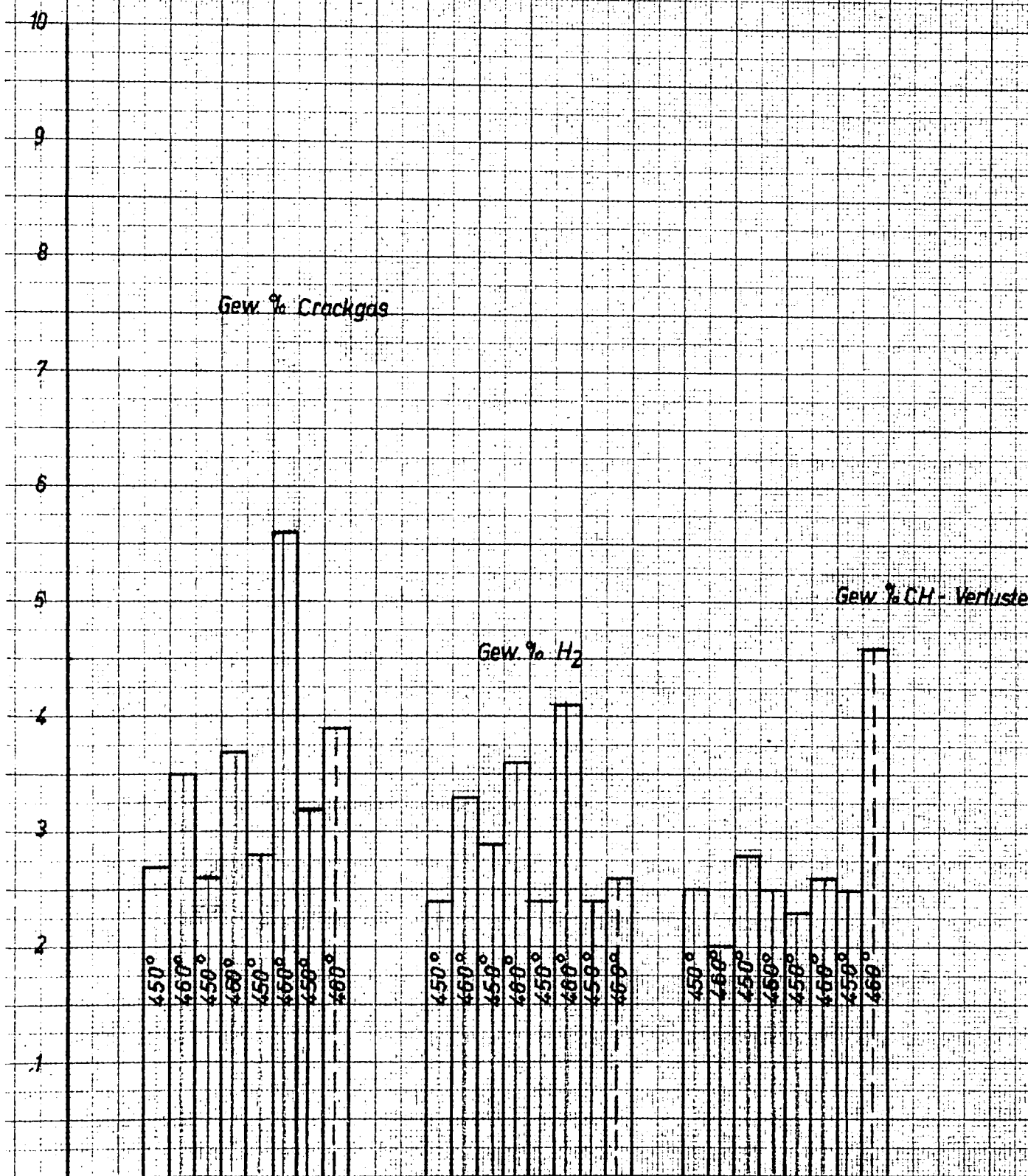
~~665~~ b

K 182/177 bei 450°

bei 460°

1000° Zers. Temp.

Tabelle I



6170A

~~1-1000~~ a

G₁ nicht getempert

G₁ bei 700° getempert

G₁ bei 800° getempert

G₁ bei 900° getempert

Tabelle II

H₂-Gehalt
im Endgas

Gew. %
Flüss.-Prod.

Aromaten:
Crackgas in
Gew. %
Aromaten

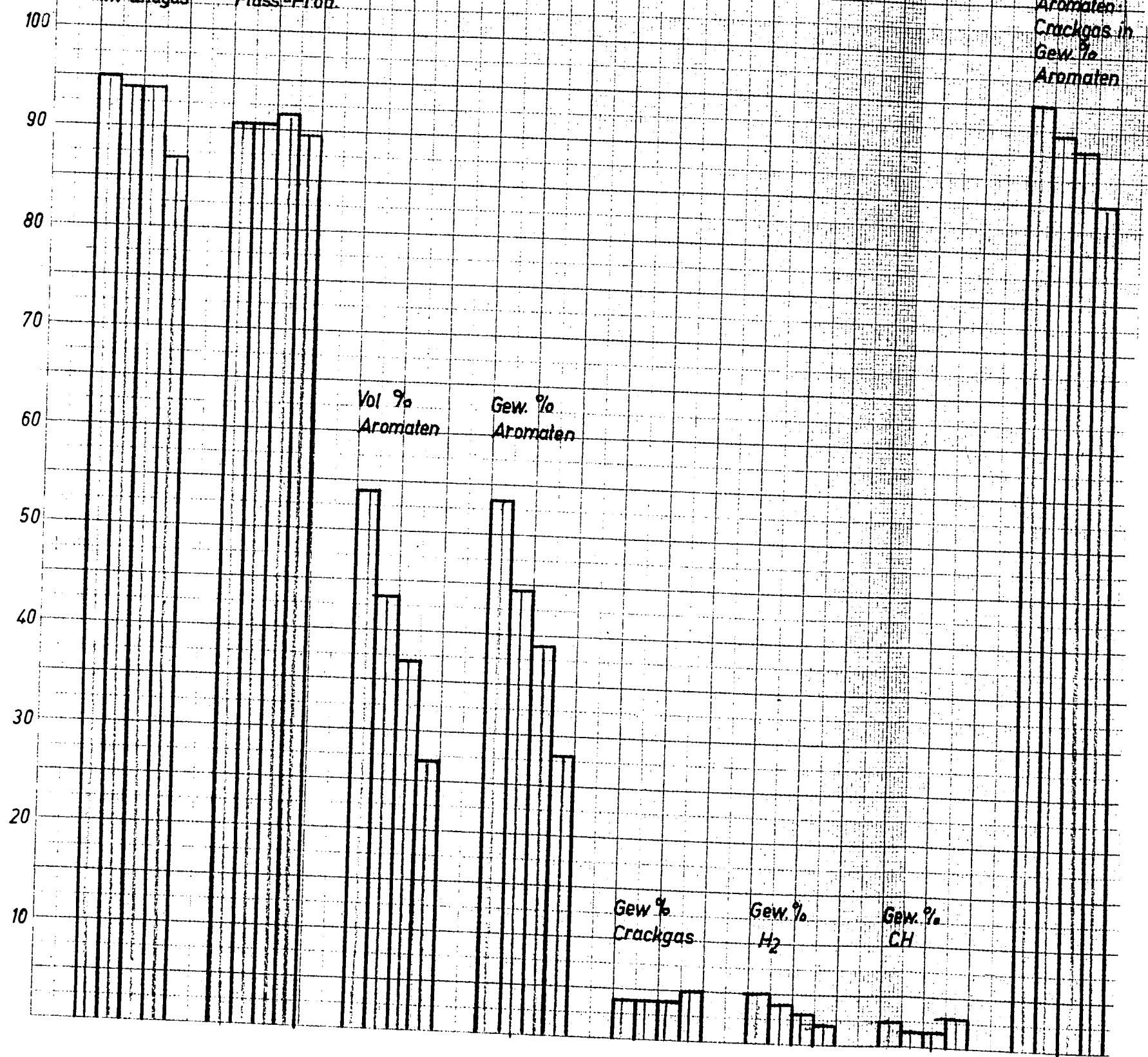
Vol. %
Aromaten

Gew. %
Aromaten

Gew. %
Crackgas

Gew. %
H₂

Gew. %
CH



470A

~~4006~~ a

4006170 B

~~4006~~ b

Abbildung II

Aromaten:
Crackgas in
Gew. %
Aromaten



iew. %
H₂

Gew. %
CH

