

**Geheim!**

~~000796~~

Abt.HL - Spk/Mm.

14. Februar 1940.

6289

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

Sekretariat Hg.	
Empfang:	17.2.1940
Prot. Nr.:	152
Datum:	

**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. Rottig 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 Fällungsversuchen 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 diesem Zwecke wurde das Gebiet der  $Al_2O_3$ -Fällung nach folgendem Schema untersucht:

Tabelle I:

Bedingungen	I	II	III	IV	Ia	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

~~00000~~  
000290

Aluminium wurde in 20 bzw. 10 %iger KOH (50 % Überschuss) gelöst und in die K Al O<sub>2</sub>-Lösungen (20 %ig und 5%ig) sofort CO<sub>2</sub> bei je 2 verschiedenen Fällungstemperaturen und Fällungszeiten eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wurde 8 mal mit Wasser gewaschen, d.h., in der ca. 10-fachen Menge H<sub>2</sub>O aufgeschlämmt und ca. 10 Minuten gekocht und filtriert, sodann getrocknet und bei 700° 2 Std. geglüht. 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:

Nr.	Fällungsbedingungen d. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verlust bei 700°	Griff u. Gefüge	Schüttgew.	Vol.-% Aromat.
I	20%, 70°, 24 <sup>h</sup> , 8 x	31 %	sandig, hart	0,50	20%
II	20%, 20°, 24 <sup>h</sup> , 8 x	26 %	weich, wie Puder	0,40	15%
III	20%, 70°, 2 <sup>h</sup> , 8 x	33 %	hart, feines Kristallin	0,60	10,1%
IV	20%, 20°, 2 <sup>h</sup> , 8 x	26,6%	weich, feinkristallin	0,52	24%
Ia	5%, 70°, 24 <sup>h</sup> , 8 x	35%	hart, sandig	0,80	32,5%
IIa	5%, 20°, 24 <sup>h</sup> , 8 x	33%	weich, mehlig	0,25	43%
IIIa	5%, 70°, 2 <sup>h</sup> , 8 x	28,6%	weich, sehr feinsandig	0,50	30,5%
IVa	5%, 20°, 2 <sup>h</sup> , 8 x	19,2%	weich, sandig	0,75	57,5 %

Die Aktivitätsprüfungen sind alle bei gleichen Bedingungen 470°, 20 Vol.-% Belastung durchgeführt worden. Der Versuch IVa wurde bei 2 Temperaturen 470° und 490°<sup>+</sup> ausgeführt. Es zeigt sich, daß das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus 20%iger Lösung gefällt, mehr oder weniger inaktiv ist, während beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus 5%iger Lösung alle Werte über 30% 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-

~~000000~~

20291

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 mehr 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, daß 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 10maligem 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  $K Al O_2$ -Lösung, der bei  $20^\circ$  mit  $CO_2$  schnell gefällt werden war, wurde 15 mal gewaschen. Die Aktivitätsprüfung ergab bei  $470^\circ$  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. Rotzig).

Die statt aus  $K Al O_2$  aus  $Na Al O_2$  - Lösung erhaltenen Fällungen waren alle viel schlechter, so erhielten wir bei den günstigsten Fällungsbedingungen (5%,  $20^\circ$ ,  $2^h$ ) nur 29,5% Aromaten gegenüber 55 bzw. 57 % bei dem  $Al_2O_3$  aus  $K Al O_2$  - Lösung, trotzdem der Filterkuchen 10 mal gewaschen

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 %,  $70^\circ$ ,  $24^{\text{h}}$ , 8 x ergab 20 % Aromaten, Al-Draht 20 %,  $70^\circ$ ,  $24^{\text{h}}$ , 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  $\text{H}_2\text{O}$  (Hydrolyse 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 Flüssigausbente, Crackgas-, Wasserstoff- und Kohlenstoffbildung, neben Volumprozentgehalt an Aromaten. Die einzelnen Punkte sind graphisch in der Figur 1 wiederzufinden. Die 3 Linien in der Figur stellen die Abhängigkeit der Flüssigausbente, Crackgasentwicklung und Kohlenstoffbildung von der Bildung der Aromaten dar (Die Abhängigkeitskurven sind von Dr. Kolling bei früheren Laboratoriumsver-

suchen mit Kontakten, die das Riedel'sche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielten, gefunden worden.) Aus der Figur ist zu ersehen, daß gerade die Kontakte mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das aus 5%iger Aluminatlösung in der Kälte gefällt worden war, sowohl in der Flüssigausbente 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (S 1). Die Kontakte aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das an  $\text{Na Al O}_2$ -Lösung gefällt worden war, in Bezug auf Flüssigausbente und Crackgasbildung. Der Wert von S 34<sup>+</sup> zeigt bei einer Aromatisierung von 79,5 Vol.% ein günstigeres Verhalten in Bezug auf Flüssigausbente und Crackgasbildung, während der Wert für Kohlenstoffabscheidung fast auf der Linie liegt.

~~000791~~

Tabelle III

Vers. Nr.	Fällungsbedingungen des $Al_2O_3$	Nr.	Schütt-gew.	Vol.-% Aromat.	Gew. %			
					Flüssig-keit	Orask-gas	H <sub>2</sub>	O <sub>4</sub>
S 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von Firma Riedel de Haen	-	0,5	39	89	5	3	3
S <sub>29</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Draht 20%, 76°, 24 <sup>n</sup> , 8x	I	0,65	20,5	89,4	6,2	1,7	2,7
S <sub>37</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 20%, 76°, 24 <sup>n</sup> , 8 x	I	0,5	20	91,5	3,2	1,8	3,5
S <sub>25</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 5%, 70°, 24 <sup>n</sup> , 8 x	Ia	0,8	32,5	91	3,0	2,8	3,2
S <sub>31</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 20 %, 20°, 24 <sup>n</sup> , 8 x	II	0,4	15	91,2	3,3	2,3	3,2
S <sub>22</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 5 %, 26°, 24 <sup>n</sup> , 8 x	IIa	0,25	43	90,1	3,5	3,4	3,0
S <sub>33</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 20 %, 70°, 2 <sup>n</sup> , 8 x	III	0,60	10,1	91,7	3,3	1,4	3,6
S <sub>27</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 5 %, 76°, 2 <sup>n</sup> , 8 x	IIIa	0,50	30,5	89,1	5,3	2,2	3,4
S <sub>32</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 20 %, 20°, 2 <sup>n</sup> , 8 x	IV	0,52	24	92,7	2,7	2,1	2,5
S <sub>34</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 5 %, 26°, 2 Std., 8x	IVa	0,75	57,5	87	5,4	2,8	4,8
S <sub>34</sub> <sup>†</sup>	dto.	IVa	0,75	79,5	78,3	7,5	3,9	10,3
S <sub>48</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 2 %, 26°, 2 <sup>n</sup> , 8 x	IVa	0,5	16,0	92,7	2,2	1,5	3,6
S <sub>43</sub>	K Al O <sub>2</sub> - Block 5 %, 26°, 2 <sup>n</sup> , 15 x	IVa	0,6	55,0	88,5	5,5	3,4	2,6
S <sub>40</sub>	Na Al O <sub>2</sub> - Block 5 %, 20°, 2 Std., 10x	IVa	0,20	29,5	82,7	7,1	2,4	2,8
S <sub>39</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus der KAlO <sub>2</sub> -Lösung selbst ausgefallen	-	0,60	22,5	90,3	3,9	2,1	3,7

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

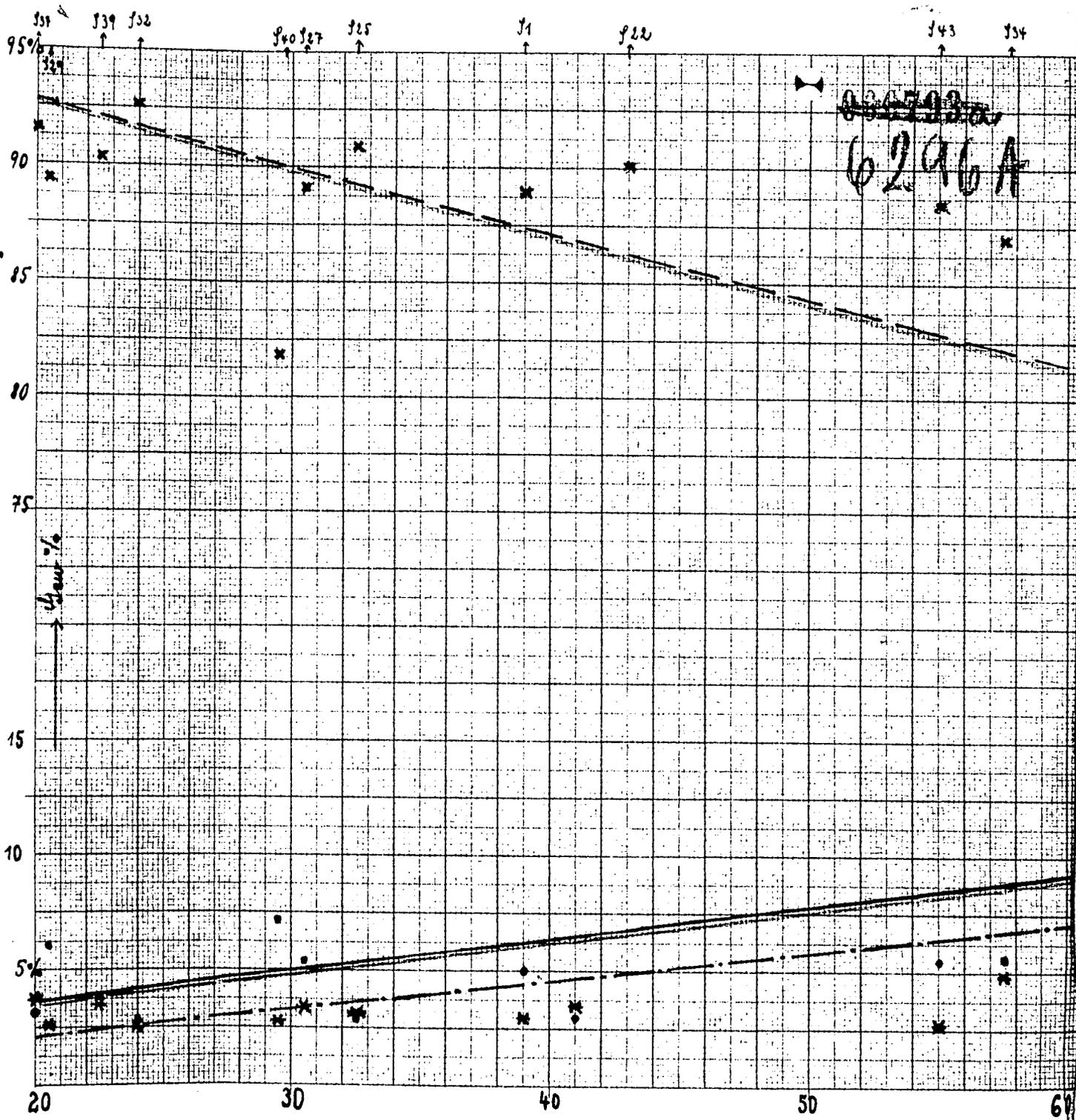
~~000700~~

- 7 -

006295

Es sind weitere Versuche zur Klärung der Frage in Gange, 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 konz. Lösungen leicht mehr Alkali hängen bleibt. Und zur Erklärung der Unterschiede Na OH - K OH kann man vorläufig annehmen, daß anhaftendes K OH weniger schädlich ist. Wie gesagt, sollen weitere Versuche hier Klarheit schaffen.

*Herr Spiske*



→ Vol% from in Plurigen

143 154

154x 008296 B

16A

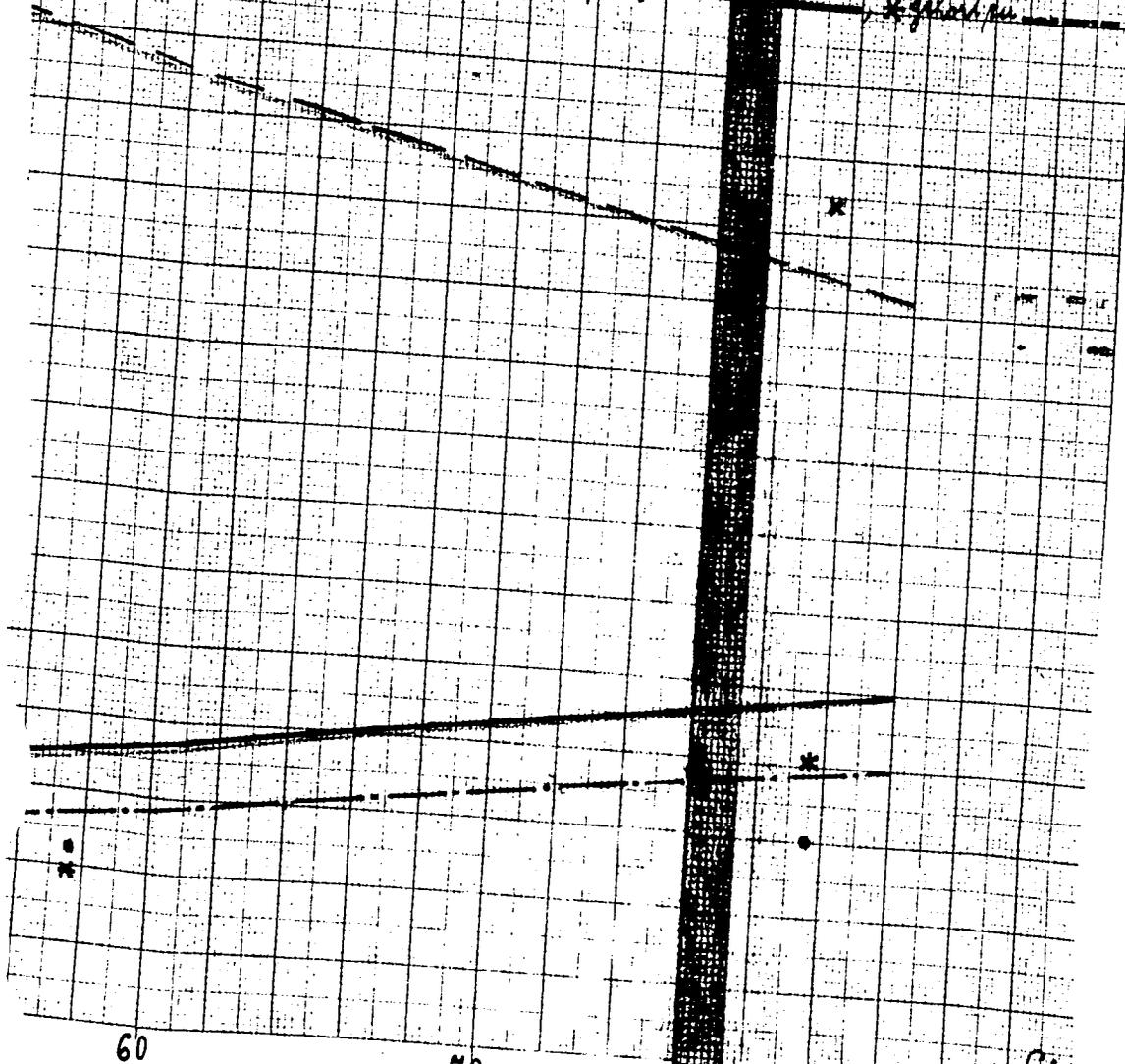
400% Flaming

400% Crackg

400% C.

x gehärt in ... , o gehärt

x gehärt pu



60 % Aromaten  
lösungsprodukt

70

80 Vol%

Spk