

B. Katalysator-Herstellung.

Das beiliegende Schema gibt den Gang der Kontaktherstellung wieder, und zwar ist von 1 - 7 die Aufarbeitung des verbrauchten Katalysators und von 9 - 22 die Herstellung des neuen Kontaktes dargestellt. Eine Co-Nitrat-Lösung, die 40 gr Co im Liter und die erforderlichen Zusätze an Thorium oder Magnesium-Nitrat enthält, wird in dem Fällungsgefäß (9) durch gleichzeitiges Einfließenlassen einer Soda-Lösung mit 103 gr Na_2CO_3 im Liter gefällt. Die Fällung wird bei fast 100°C unter lebhaftem Rühren und möglichst schnell ausgeführt und zu der neutralen Suspension der Carbonate wird die Kieselgur trocken hinzugefügt und verrührt. Es ist wichtig, die Kieselgur nach der Fällung hinzuzufügen, weil sie in alkalischer Lösung angegriffen wird und an Aktivität verliert. Die Lösungen werden mit Leitungswasser angesetzt, die über Permutitfiltern gemischt sind. Der Niederschlag wird dann sofort durch Pumpen (10) in große Filterpressen (11) mit einer Leistung von 5 to/Tag gedrückt und filtriert. Dann wird mit 9 m^3 heißem Kondenswasser ($70-80^\circ\text{C}$) je 60 kg Co bis auf einen Alkaligehalt von 0,02 - 0,04 % Na_2CO_3 ausgewaschen. Es werden sogenannte Kammerfilterpressen verwendet, aus denen der Filterkuchen, der nur aus Carbonaten und Kieselgur besteht, sich sehr leicht entfernen läßt. Sehr schnelles Waschen ist nötig, weil eine längere Einwirkung des Natrium-Nitrats auf die Kieselgur von schädlichem Einfluß auf die Kontaktwirkung ist. Natrium-Nitrat bildet mit der Kieselgur Silikate, die schädlich sind. Der rohe Grünkornkontakt wird in (12) mit 35 % Staub unter 1 mm des fertigen Kontaktes vermischt, in (13) mit wenig Wasser angemaischt und auf dem Trommelfilter (14) (Vakuum-Zellenfilter) mit wenig Wasser nachgewaschen. Von dort fällt der Kontakt in eine sogenannte Strangpresse (15), in der der teigige Kontakt durch ein Lochsieb gedrückt wird. Der so geformte Katalysator geht nun durch einen Turbintrockner (16) (Tellertrockner), wo er bei $100 - 120^\circ\text{C}$ getrocknet wird. Durch ein Becherwerk (17) wird der Katalysator nun auf Vibrationssieb (18 und 19) gebracht, unter (18) wird Staub unter 1 mm abgesogen, in (20) mit Wasser angemaischt und nach (12) zurückgeführt. Zufügen dieses

Feinkorns zum frisch gefällten Niederschlag ist besonders günstig zur Einstellung der Katalysator-Dichte. Unter (19) wird der fertige Katalysator mit einer Korngröße von 1 - 2 bzw. 2 - 3 mm entnommen, dessen Menge jeweils 20 % der Menge ausmacht, die den Turbinentrockner verläßt. Vom Sieb (19) fällt das Grobkorn in einen Behälter (21). Es wird zerkleinert, indem es durch ein sogenanntes Passiersieb gedrückt wird und zum Becherwerk (17) zurückkehrt. Strangpresse und Passiersieb zeigen einen gewissen Verschleiß durch Kieselgur.

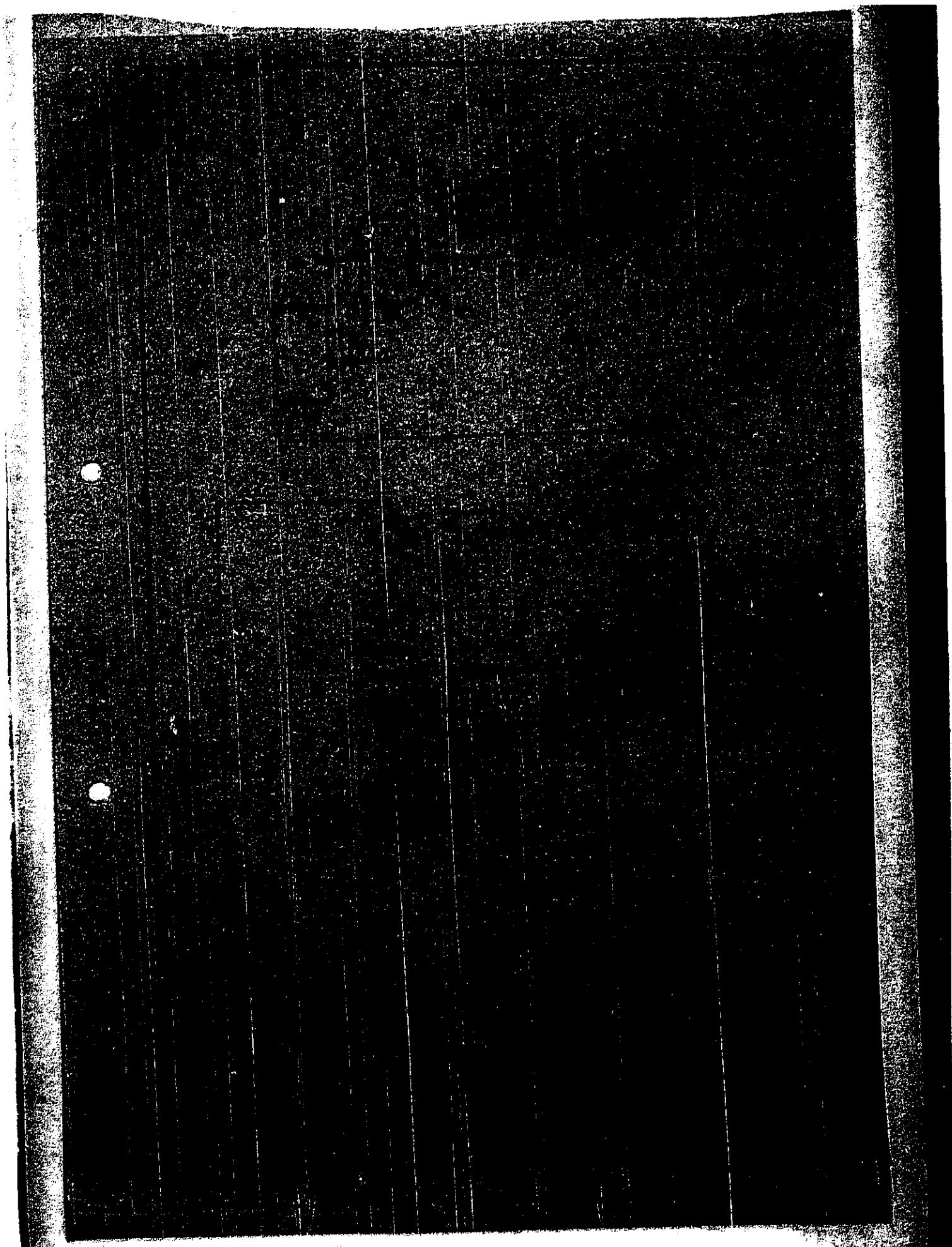
In Holten wird nur mit salpetersaurer Lösung gearbeitet, es soll aber auch möglich sein, aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung gute Katalysatoren herzustellen. Diese Art der Kontaktherstellung wird laboratoriumsmäßig durchgeführt. Großbetriebs-Erfahrungen liegen aber nur mit Katalysatoren vor, die aus salpetersaurer Lösung gefällt sind.

Der verbrauchte Katalysator wird durch Lösen in Salpetersäure regeneriert. Man kann die mit 30 - 50 % Paraffin aus dem Ofen kommende Katalysatormasse direkt mit Salpetersäure behandeln, wobei sich das Paraffin abscheidet und nachher auf der Lösung schwimmt. Für gewöhnlich wird der Katalysator aber nach Wasserstoffbehandlung oder Extraktion der Regeneration zugeführt. 20 - 25 % Paraffin im Katalysator stören beim Lösen nicht. Thorium-Katalysatoren haben stets einen höheren Paraffingehalt und müssen extrahiert werden.

Vor dem Auflösen werden die ausgebrauchten Katalysatoren sehr vorsichtig oxydiert, weil durch zu hohe Oxydations-Temperaturen das Thorium-Oxyd unlöslich wird. Wenn sie aus dem Ofen kommen, sind die Katalysatoren pyrophor. Die Oxydation wird in einer Wasserdampf- oder Luft-Atmosphäre bei möglichst niedriger Temperatur (150°) vorgenommen, wobei dieses Gas unter Hinzufügen von wenig Luft über ein Staubfilter im Kreislauf geführt wird. Die Auflösung wird in Lösebehältern (1), die entweder aus säurefestem Stahl bestehen oder säurefest ausgegärt sind, mit Salpetersäure vorgenommen, die 620 gr HNO_3 im Ltr. enthält, und zwar wird der oxydierte Katalysator und die Säure gleichzeitig einfließen gelassen, sodaß der Gehalt an freier Säure im Behälter nicht über 5 % steigt. Die Lösung erfolgt bei 90°.

Zur Entzerrung der Nitrosedämpfe sind die Lösebehälter mit Absauge-Vorrichtungen versehen. Das etwa im Katalysator vorhandene Paraffin wird nur in sehr geringem Umfang zu Fettsäure oxydiert. Der Inhalt der Lösebehälter (1) wird durch Pumpen (2) in Filterpressen (3) gedrückt, das Filtrat in den Vorfällbehälter (6) abgelassen. Der Filterkuchen wird in der Presse mit Wasser nachgewaschen und dieses Filtrat gesondert verarbeitet. Die Filterkuchen enthalten die gesamte Kieselgur und sind frei von Kobalt. Sie ist unter Umständen zur Herstellung von neuem Katalysator brauchbar. Sie wird aber in Holten getrocknet, gemahlen und calciniert und ist für Isolationszwecke verkäuflich. Wenn die Lösung des verbrauchten Katalysators in Gegenwart von viel Paraffin erfolgt, so wird dieses nach Abhebern der Lösung und der Kieselgur nach (5) abgezogen und gereinigt.

Die Co-Lösung in (6) enthält auch das gesamte Thorium bzw. Magnesium sowie eine Reihe von Verunreinigungen aus der Kieselgur, die bei der Behandlung mit der Salpetersäure im Lösegefäß (1) zum erstenmal mit Säure in Berührung gekommen ist. Diese Lösung im Behälter (6) wird durch Hinzufügen von Soda bis zum p_H -Wert 5,5 einer Vorfällung unterworfen, wobei Eisen, Aluminium, Kupfer, das gesamte Thorium und ein Teil des Magnesiums ausgefällt werden. Der Niederschlag kommt, wenn Katalysatoren mit hohem Thoriumgehalt verarbeitet werden, zur Thorium-Wiedergewinnung in die eigene Thorium-Fabrik. Die Wiedergewinnung des Thoriums beruht auf der Löslichkeit des Thorium-Natrium-Karbonats und Ausfällen als Thorium-Hydro-Karbonat. Bei der Verarbeitung von Katalysatoren mit geringen Thorium-Gehalt wird dieser Schlamm an Thorium-Fabriken verkauft. Die klare Lösung aus dem Vorfällbehälter (6) wird im Behälter (7) auf p_H 4,0 angesäuert und dann mit Natrium-Fluorid bei p_H 5,8 versetzt. Dabei fällt das gesamte Calcium als Calcium-Fluorid aus. Die entkalkte Lösung enthält 40 gr Co im Liter. 95 Teile von ihr werden mit 5 Teilen neuer Co-Nitrat-Lösung aus Behälter (8) versetzt, die durch Auflösen von Kobaltmetall in Salpetersäure hergestellt ist. Diese Lösung kann wieder zur Herstellung von neuem Katalysator, wie oben beschrieben, benutzt werden.



Die Co-Verluste einer Anlage sind bei 2 $\frac{1}{2}$ -facher Regeneration im Jahr nicht höher als 3 - 5 %.

Die Verarbeitungskosten sollen einschließlich Salpetersäure aber ohne Kobalt, Magnesium und Thorium $\$$ 2.-- bis $\$$ 3.-- je kg betragen.

Zur Herstellung des Katalysators werden 2 000 kg Kieselgur, 1 000 kg Kobalt, 50 kg Thorium-Oxyd und 80 kg Magnesium-Oxyd oder bei thoriumfreien Katalysatoren 130 kg Magnesiumoxyd verwendet.

Als Kobaltquelle werden benutzt: a) ausländische Konzentrate, b) metallisches Kobalt aus Katanga und c) Kobalt aus deutschen Erzen. Wichtig ist, daß das angewandte Kobalt einen Kupfergehalt von unter 0,5 hat; beim Kobalt mit höherem Kupfergehalt ist es möglich, das Kupfer schon beim Auflösen des Metalls in Säure abzuscheiden. Ca- und Fe-Verunreinigungen des Co sind schädlich. Ein gewisser Nickelgehalt von ca. 0,2 % im Kobalt ist aber für die Herstellung aktiver Katalysatoren wichtig.

Die Kieselgur zur Herstellung der Katalysatoren stammt aus deutschen Fundstellen; bestimmte Diatomeen-Formen geben besonders aktive Katalysatoren. Wichtig ist ein möglichst niedriger Ca und Fe-Gehalt der Gur. Gewöhnlich wird die Kieselgur als Rohprodukt aus den Kieselgurwerken ohne weitere Vorbehandlung verwendet. An den Fundstellen wird die Kieselgur getrocknet, durch Abtrennen der organischen Substanz verglüht und calciniert und kommt mit 0,2 - 0,3 % Wasser in den Handel. Zur Herstellung von Katalysatoren wird sie so fein vermahlen, daß auf dem 400er Maschensieb kein Rückstand verbleibt.

Durch neuere Untersuchungen hat sich gezeigt, daß durch Vermeidung hoher Temperaturen beim Glühen der Kieselgur Präparate hergestellt werden können, die für die Herstellung von Katalysatoren noch wesentlich aktiver sind als die handelsüblichen Präparate. Auch mit Kieselgur japanischer und amerikanischer Herkunft lassen sich gute Katalysatoren herstellen. Die Kieselgur wird analytisch und mikroskopisch untersucht. Auch das Schütt-

oder Rüttelgewicht, das zwischen 0,25 und 0,28 liegt, gibt gewisse Anhaltspunkte. Die einzige brauchbare Prüfung der Kieselgur ist aber die katalytische Prüfung.

C. Katalysator-Reduktion

Der Rohkontakt mit der Korngröße 1 - 2 bzw. 2 - 3 mm (Grünkorn) enthält 10 % Wasser. Er wird in einer besonderen Reduktions-Anlage in Chargen von je 200 - 300 kg mit Wasserstoff bei 390 - 450°C reduziert. Statt Wasserstoff kann auch ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch 25 : 75 verwendet werden, wie es für die Ammoniaksynthese gebraucht wird. Die Reduktion muß möglichst schnell erfolgen, weil der Wärmeeinfluß auf die Kontaktaktivität schädlich wirkt. Es wird mit großem Wasserstoffüberschuß gearbeitet, der Wasserstoff im Kreislauf geführt, um Überhitzungen zu vermeiden. Kohlenoxyd wird bei diesem Reduktions-Prozeß ebenso wie Kohlensäure, die von der Carbonat-Zersetzung stammt, quantitativ zu $CH_4 + H_2O$ umgesetzt. Aus dem Kreislauf wird ständig ein Gas mit 1 - 3 % Methan abgesogen und methanfreies Gas in entsprechender Menge zugefügt. Um aktive Katalysatoren zu erzielen, muß der Katalysator naß und als Carbonat reduziert werden. Die Reduktionsdauer beträgt nur 35 bis 50 Minuten.

Die Schichthöhe des Katalysators in den Reduktionsgefäßen soll nicht über 35 cm betragen. Der Querschnitt der Behälter ist $1,4 \text{ m}^2$; die Geschwindigkeit des Kreislauf-Wasserstoffes beträgt über 1000 m^3 je m^2/h .

Die folgende Skizze zeigt schematisch die Anlage für die Kontaktreduktion:

Bei (1) wird dem Kreislauf Frischgas zugefügt. In dem Erhitzer (2) wird das Kreislaufgas auf die erforderliche Temperatur gebracht, mit der es in den Reduktions-Apparat (3) eintritt. Dann geht das Gas durch einen Einspritzkühler (4), hinter dem Kreislaufgas abgezogen wird. Nach Passieren eines Staubfängers (6) geht das Kreislaufgas hintereinander durch einen wassergekühlten Flächenkühler (7), einen Linde-Tiefkühler (8), indem bei -19° die Feuchtigkeit des Gases bis auf 0,4 gr Wasser je m^3 entfernt wird, und dann durch einen Silikagelturm (9), hinter dem das Kreislaufgas nur 0,1 gr Wasser je m^3 enthält. Durch ein Kreislaufgebläse (10) wird das Gas umgepumpt. Nach erfolgter Reduktion wird der Katalysator durch kalten Stickstoff, der im Kreislauf über den Kontakt gepumpt wird (11), gekühlt und mit Kohlensäure getränkt. Durch Kippen des Reduktionsbehälters (3) wird der Katalysator in Transportgefäße umgefüllt. Um die Kohlensäure-Atmosphäre in diesen Gefäßen während des Transportes aufrechtzuhalten, werden auf den Katalysator Trocken-eisstücke gelegt, sodaß sich die Kohlensäure-Atmosphäre auf dem Katalysator ständig erneuert.

