

DEUTSCHES REICH



R-296
AUSGEBEN AM
2. JULI 1943

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

B IV 1/6

№ 736 976

KLASSE 12 m GRUPPE 1

R 95643 IV b/12 m

Ruhrchemie AG. in Oberhausen-Holten

Herstellung von eisen- und kieselsäurefreien Oxyden der Erdalkalien und Erden

Patentiert im Deutschen Reich vom 27. Februar 1936 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 27. Mai 1943

Bei der thermischen Umwandlung von Kohlenwasserstoffen in nach dem Regenerativsystem beheizten Umsetzungsöfen, beispielsweise bei der Umwandlung des Methans in Acetylen, werden Reaktionsöfen verwendet, die mit einem feuerfesten Einbau versehen sind. Als Material für den Einbau werden vorzugsweise Steine oder Platten verwendet, die aus Aluminiumoxyd allein bzw. aus Gemischen des Aluminiumoxyds mit Berylliumoxyd und/oder Magnesiumoxyd bestehen. Bei diesen thermischen Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen hat es sich als notwendig erwiesen, für den Einbau Materialien zu verwenden, die einerseits frei von Eisen sind und andererseits keine Kieselsäure enthalten. Ein geringer Kieselsäuregehalt der für den Ofeneinbau verwendeten Materialien hat zur Folge, daß im Verlaufe der Umsetzungsreaktionen das Plattenmaterial, welches zur Verhinderung einer Kohlenstoffabscheidung glattwandig und porenfrei sein muß, allmählich porös wird, wodurch ein glatter Verlauf der in dem Ofen durchgeführten thermischen Reaktionen gestört wird.

Es wurde gefunden, daß ein an Silicium- und Eisenverbindungen freies Oxydmaterial dadurch gewonnen werden kann, daß das Aluminiumoxyd, Berylliumoxyd bzw. Magnesiumoxyd oder Mischungen dieser Oxyde vor ihrer Formgebung bei hohen Temperaturen einer oxydierenden und anschließend

bei ebenfalls hohen Temperaturen einer reduzierenden Behandlung mit Gasen unterworfen werden, wobei das Oxydieren und Reduzieren des Oxydmaterials in ständigem Wechsel häufig wiederholt wird. Durch diese Behandlungsweise findet eine Verflüchtigung der in den Oxyden enthaltenen Silicium- und Eisenverbindungen statt. Die aus dem in der oben beschriebenen Weise vorbehandelten Oxydmaterial hergestellten Steine bzw. Platten behalten auch nach langem Gebrauch als Einbaumaterial in Reaktionsöfen für die Durchführung thermischer Kohlenwasserstoffreaktionen ihre glatte Oberfläche und Porenfreiheit bei.

Das Verfahren der Erfindung ist ganz allgemein anwendbar, wenn es sich um die Herstellung eines äußerst reinen Oxydmaterials handelt, welches für irgendwelche Zwecke verwendet werden soll. Derart hochgradig reine Oxydmaterialien konnten bisher nur in umständlicher Weise, beispielsweise durch Säureaufschluß und Wiederfällen der Oxyde, gewonnen werden.

Ausführungsbeispiel

In einem mit Al_2O_3 ausgesetzten Ofen, der auf 1500 bis 1600° geheizt werden konnte, wurde ein Material eingelagert, das etwa 2% Fe_2O_3 , 16% SiO_2 und als Rest Al_2O_3 enthielt. Das Material wurde auf die genannte Temperatur von 1500 bis 1600° gebracht und

sodann einige Stunden lang in etwa minütlichem Wechsel Methan bzw. methanhaltige Gase, wie Koksogas, sodann oxydierende Gase, wie beispielsweise Luft oder sauerstoffhaltige Rauchgase, über das Material geleitet. Die analytische Untersuchung nach dieser Behandlung ergab, daß Eisen und Silicium praktisch nicht mehr nachweisbar waren. Das Material bestand nach dieser Behandlung also fast aus reinem Al_2O_3 . Das in dem Material vorhanden gewesene Silicium und Eisen konnte im Gaswege in Form von Fe_2O_3 und SiO_2 nachgewiesen werden.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, die Entfernung von Eisen aus eisenhaltigen Stoffen durch aufeinanderfolgende Behandlung mit gasförmigen Mitteln von reduzierender Wirkung vorzunehmen. Hierbei dient die erste Stufe zur Reduktion der vorhandenen Eisenverbindungen, worauf in der zweiten Stufe mit Kohlenoxyd eine Überführung des in der ersten Stufe reduzierten Eisens in Eisencarbonylverbindungen vorgenommen wird. Die Fortführung des in dem zu reinigenden Material vorhandenen Eisens setzt die Anwendung von Temperaturen voraus, die in jedem Fall unterhalb $200^\circ C$ liegen, da bei der genannten Temperaturgrenze schon eine Zersetzung der Eisencarbonylverbindungen stattfindet. Im Gegensatz dazu erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren in zwei aufeinanderfolgenden Stufen nicht eine Behandlung mit Mitteln von reduzierender Wirkung, sondern auf eine reduzierende Behandlung folgt unmittelbar eine oxydierende, wobei diese Behandlungen fortwährend unter jeweilig nur kurzer Dauer der einzelnen Perioden miteinander abwechseln. Hierdurch wird erreicht, daß nicht nur die Eisen-, sondern auch

sämtliche kieselsäurehaltigen Verbindungen ⁴⁰ herausgenommen werden, deren Entfernung bekanntlich mit besonderen Schwierigkeiten verbunden bzw. überhaupt noch nicht gelungen ist. Es kann somit eine weit größere Zahl von Rohstoffen als Apparaturhausteile ⁴⁵ in chemischen und anderen Industrien Verwendung finden. Darüber hinaus werden manche Rohstoffe überhaupt erst für den genannten Zweck verwendbar. Ein weiterer wesentlicher Vorteil gegenüber dem bekannten Verfahren besteht darin, daß die Gesamtbehandlungsdauer auf ein Drittel und weniger abgekürzt ist.

Es ist des weiteren vorgeschlagen, Mischungen von kieselsäurehaltigen Verbindungen ⁵⁵ und festem kohlenstoffhaltigem Material in einer geschlossenen, von chemisch wirksamen Massen freien Kammer einer hohen elektrisch erzeugten Temperatur auszusetzen. Diese Durchführungsweise ist somit an das Vorhandensein einer innigen Mischung von ⁶⁰ kieselsäurehaltigem Material und einer festen kohlenstoffhaltigen Substanz sowie an die fortlaufende vielstündige Einwirkung des festen kohlenstoffhaltigen Stoffes gebunden. ⁶⁵ Außerdem ist durch sie einzig die Verflüchtigung von Kieselsäure bekanntgeworden.

PATENTANSPRUCH:

70

Verfahren zur Herstellung von an Eisen- und Siliciumverbindungen freien Oxyden der Erdalkalien und Erden, da durch gekennzeichnet, daß die Oxyde bei hohen Temperaturen in mehrfachem ⁷⁵ Wechsel nacheinander einer oxydierenden und reduzierenden Behandlung mit Gasen unterworfen werden.