

3439 - 30/5.01 - 56

1.337

Oberhausen-Holten, den 10. Januar 1944.  
HL - Spk/Ma.

## B e r i c h t

Über die Herstellung des Toka-Kontaktes in der ver-  
suchstechnischen Anlage.

Die Erzeugung dieses Kontaktes kann in 2 Hauptverfahrensgänge gegliedert werden, die vollständig getrennt voneinander durchgeführt werden können. Es sind dies die Herstellung eines  $Al_2O_3$  von ganz bestimmter Struktur als Trägermaterial und die eigentliche Katalysatorerzeugung.

### Allgemeine Beschreibung:

#### A) Erzeugung des $Al_2O_3$ .

Es wird dabei von einem normalen, etwa 50 - 60 %  $Al_2O_3$  enthaltenden Aluminiumhydrat des Handels ausgegangen. Die Lösung dieses Al-Hydrats wird in einer 15%igen NaOH-Lauge bei 100°C in ca. 8 Std. durchgeführt. Die Menge des Natriums wird hierbei so gewählt, daß ein 80%iger Überschuß über den Bedarf hinaus vorhanden ist, der nach der Gleichung  $2-NaOH + Al_2O_3 = 2-NaAlO_2 + H_2O$  sich errechnet. Dies ist nötig, um die Aluminatlauge zu stabilisieren. Nach dem Abkühlen auf 40° wird die Lösung von in ihr enthaltenen Verunreinigungen wie Eisenhydroxyd, Kieselsäure und etwa nicht gelöster Tonerde abfiltriert und so verdünnt, daß sich, gerechnet auf NaOH eine 5%ige Lösung ergibt. Sodann wird die Lösung unter guter Rührung und entsprechender Kühlung bei ca. 30° mit feinverteilter, gasförmiger Kohlensäure im Laufe von 2 Stunden zersetzt. Nach vollendeter Fällung wird schnell filtriert. Es ist hierbei wichtig, daß die Lösung nicht längere Zeit - es genügen schon 6 Stunden - lagert, weil bei längerem Lagern Umwandlungen der ursprünglich erhaltenen Aluminiumhydroxydform eintreten, die ein Seifigwerden der Fällung bewirken und es praktisch unmöglich machen, die Fällung zu filtrieren bzw. zu waschen. Nach der Filtration wird das Aluminiumhydroxyd auf dem Filter sofort mit heißem Wasser kräftig nachgewaschen. Das Produkt wird dann in einer Maische aufgemaischt, wobei direkter Dampf bis zum Sieden der Lösung eingeleitet wird. Darauf wird wieder filtriert, nachgewaschen, aufgemaischt. Unter den gegebenen Waschbedingungen sind 6 Waschungen nötig, um den Alkaligehalt auf unter 1 %  $Na_2O$  zu senken. Dieser kann im Aluminiumhydrat belassen werden. Nun wird das Aluminiumhydrat, das ca. 80 %  $H_2O$  enthält, vorgetrocknet und sodann kalziniert. Es ist dabei nötig, daß es mindestens 2 Stunden lang eine Temperatur von 650 - 700° erhält. Das so hergestellte  $Al_2O_3$  ist eine hochwertige Kontaktträgersubstanz. Sie hat

Herren:

Prof. Dr. Martin

Dir. Dr. Hagemann

Dir. Dr. Biederbeck

Dr. Gehrke

einen Charakter, der als stärkeartig zu bezeichnen ist, d.h., sie bildet ein stückiges Produkt, ähnlich der bekannten Hoffmann-Stärke, das muscheligen Bruch zeigt und sich zwischen den Fingern zu einem vollkommen feinen und nicht mehr sandigen Puder zerreiben läßt, der ausgezeichnet formbar ist.

#### B) Katalysatorherstellung.

Das  $Al_2O_3$  wird in einer Knetmaschine mit Chromnitratlauge, zweckmäßig in der Form des kristallisierten  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , das man im Kristallwasser aufschmilzt, in einer solchen Menge versetzt, daß auf 80 Gew.-Teile  $Al_2O_3$ , 20 Gew.-Teile  $Cr_2O_3$  kommen. Bei der Durchmischung wird Alkali in einer Menge zugesetzt, daß auf den Gesamtkontakt gerechnet 1,3 %  $Na_2O$  enthalten sind. Der geknetete Kontakt wird in einer Stangpresse geformt und bei einer Temperatur von  $250^\circ$  vorzersetzt. Bei der Vorzersetzung entweicht das Kristallwasser des Chromnitrats sowie der größte Teil der Salpetersäure in Form von Nitrose. Der vorzersetzte Kontakt wird anschließend gebrochen und gesiebt. Die Hauptfraktion 4 - 8 mm gilt nach der Kalzination als Fertigkorn, das Unterkorn wird gemahlen und beim Knetprozeß wieder im Kreislauf zurückgeführt. Die folgende Fertigkalzination erfolgt durch ein zweistündiges Erhitzen auf  $600^\circ$ . Die Temperatur kann hierbei auch höher gehalten werden, doch ist dann die Erhitzungszeit entsprechend abzukürzen. Zweckmäßig ist eine Temperatur von  $600^\circ$ , weil bei dieser Temperatur die Gefahr einer Überhitzung fast ausgeschlossen ist.

Der fertige Kontakt zeigt eine sattgrüne Färbung. Zu wenig gebrannte Kontakte sind bräunlich bis dunkelgrün, zu hoch gebrannte Kontakte weisen eine graugrüne bis violette Färbung auf. Das Kontaktgefüge ist überaus druckfest, dabei stark porös, bei ganz minimalem Abrieb. Das Schüttgewicht liegt bei 0,75.

#### Betriebliche Durchführung des Prozesses:

##### A.) Erzeugung des $Al_2O_3$ .

Als Aluminiumhydrat des Handels wird eine Rohtonerde von Firma Hoesch, Düren, angewandt, die ca. 65%  $Al_2O_3$ , geringe Mengen von  $Fe_2O_3$  und den Rest als Wasser enthält. 480 kg dieses Produktes (ca. 312 kg 100%iges  $Al_2O_3$ ) können als Charge in unserem Lösebehälter ( $V = 11$  cbm) eingesetzt werden. Dazu kommen 950 kg ca. 45%ige NaOH (ca. 425 kg NaOH 100%ig). Nach der Lösung wird die abgekühlte Aluminatlauge über ein Kelly-Filter filtriert. Der Rückstand beträgt bei einer Charge 1 - 2 kg Na-Produkt (40 % trocken), das aus  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und etwas  $SiO_2$  besteht. Das Filtrat wird im Fällbehälter ( $V = 11$  cbm) auf eine 5%ige Lauge verdünnt und die Fällung bei ca.  $22^\circ$  begonnen. Es wird dazu Alkaid-Kohlensäure verwendet. Da das Kohlensäure-Kreislaufablässe noch

1037

- 3 -

nicht angeschlossen ist und wir daher wegen der schlechten Absorption ca. 1000 kg  $\text{CO}_2$  für eine Füllung benötigen, die in 2 Std. durchgeführt sein muß, wird parallel noch  $\text{CO}_2$  aus Stahlflaschen angewandt, da die Alkazid-Anlage höchstens 300 kg  $\text{CO}_2$ /Std. zur Verfügung stellt. Bis zur ersten milchigen Trübung ist die Temperatur bis auf  $30^\circ$  gestiegen und muß dann durch Kühlung auf dieser Temperatur gehalten werden. Die Filtration, Waschung und Maischung geschieht auf einer Filterpresse mit 60 Fe-Rahmen und dazugehöriger liegender Maische. Während der Waschung nimmt das Volumen des Filterkuchens um ca. 50 % ab. Nach 6 Waschungen haben wir bei Normalfüllung einen Alkaligehalt von 0,2 %  $\text{Na}_2\text{O}$  erreicht. Der Filterkuchen wird dann ausgetragen. Der Wasserverbrauch beträgt pro Waschung ca. 5 cbm Ruhrwasser. Die Vortrocknung geschieht in Aluminiumschalen in einem Trockner von Firma Haas bei ca.  $250^\circ$ . Sie ist in ca. 15 Std. beendet, wobei 80% der Feuchtigkeit des Produktes verdampfen. Die Kalzinierung wird in Muffeln auf Sicromal-8-Schalen durchgeführt. Die Kalzinationsdauer richtet sich nach der Temperatur des untersten Bleches, das 2 Std. eine Temperatur von  $650 - 700^\circ$  haben muß. (Gesamtdauer ca. 7 Std., Charge = 80 kg kalziniert) Wenn es nötig ist, wird das kalzinierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Schlägermühle gemahlen.

#### B.) Katalysatorherstellung.

In Knestern von Firma Werner & Pfeleiderer werden 20 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit ca. 21 kg Chromnitratlauge zusammengemischt. Die Chromnitratlauge wird uns von der Firma IG.-Farben, Uerdingen, mit einem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 12 - 15 % in Topfwagen geliefert. Sie wird in einer  $\text{V}_2\text{A}$ -Konzentrationsapparatur auf ca. 18 - 20 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufkonzentriert und heiß zur Mischung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Außerdem kommt die notwendige Menge NaOH, der im Kreislauf geführte vorzersetzte Kontaktstaub (ca. 10 - 15 % des Gesamtkontaktes) und das zur Plastifizierung nötige Wasser (1 - 2 l) dazu. Der Knetprozeß dauert ungefähr 1 Std. Die gut durchgemischte Masse wird in Hochdruckpressen von Fa. Werner & Pfeleiderer in Stränge geformt (150 - 200 atü) und auf Sicromal-8-Schalen in Vorzersetzern (Fa. Haas, Lennep) 12 Std. lang einer Temperatur von  $250^\circ$  ausgesetzt. Das vorzersetzte Produkt wird in einem Holliger-Brecher zerkleinert und in einem Sieb von Fa. Flämmerich abgeseiht. Die Hauptfraktion von 4 - 8 mm beträgt durchschnittlich 85 - 90 %. Sie wird in einer zweiten Muffel auf Sicromalschalen 2 Std. bei  $600^\circ$  kalziniert, wobei sie noch 5 - 8% des Einsatzgewichtes verliert. (Gesamtdauer 6 Std., Charge = 90 kg kalziniert).

#### Kapazität der Anlage.

Die Leistung der Anlage ist einerseits begrenzt durch Leutemangel andererseits durch 2 technische Engpässe. Der erste liegt in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Produktion beim Waschprozeß, da nur eine Filterpresse von drei aufgestellten zu verwenden war, auf der pro Tag eine Charge

- 4 -

(312 kg  $Al_2O_3$ ) gewaschen werden kann. Unter der Voraussetzung, daß genug Ladte zur Verfügung ständen und wir ohne Störung (Fliegeralarm etc.) durcharbeiten könnten, wäre als Maximum anzusehen, in 2 Tagen 3 Chargen zu erhalten. Der zweite Engpaß liegt in der Leistung der Muffelöfen. Bei den momentan herrschenden Verhältnissen können pro Tag in einer Muffel 200 kg  $Al_2O_3$  kalziniert werden. Das entspricht 250 kg Fertigungskontakt, der von der 2. Muffel im Tagesdurchsatz bewältigt wird. Die Ersatz-Einsatzwaagen für die Muffeln, die wir benötigen, um ohne Unterbrechung chargieren zu können, sind noch nicht geliefert. Zwei Ersatzmuffeln, die vor ca. 1 Jahr bestellt wurden, sollen noch diesen Monat zur Aufstellung gelangen. Der Elinco-Ofen (elektr. Drehofen) für die Kalzination des  $Al_2O_3$  steht vor seiner Fertigmontage. Sollten diese 3 Aggrégate sich bewähren, wäre der Engpass in der Kalzination behoben. Die Vorzeretzung könnte bei vollkommener Ausnutzung ca. 850 kg, die Formung bei Verwendung von 2 Pressen 900 kg Fertigungskontakt pro Tag liefern.

Es sei hier noch auf eine bedeutende Vereinfachung der gesamten Kontaktherstellung hingewiesen, die versuchsweise durchgeführt wurde. Die Aktivitätsprüfungen dieser neuen Kontakte sind noch nicht abgeschlossen, doch lassen die ersten Resultate vermuten, daß der neue Weg gangbar ist.

*Spitzke*