

Oberhausen-Holtzen, den 10. Januar 1944.
HL - Spk/Mm.

Sekretariat Hg.	
Eingang	13.1.44
Id. Nr.	44
B. Nr.	

B e r i c h t

über die Herstellung des Toka-Kontaktes in der Versuchstechnischen 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 Aluminaatlauge zu stabilisieren. Nach dem Abkühlen auf 40° wird die Lösung von in ihr enthaltenden Verunreinigungen wie Eisenhydroxyd, Kieselsäure und etwa nicht gelösbare 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 versetzt. 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 aufgemischt, wobei direkter Dampf bis zum Sieden der Lösung eingeleitet wird. Darauf wird wieder filtriert, nachgewaschen, aufgemischt. 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

Technische Beschreibung des Verfahrens

...einen Charakter, der als stärkeartig zu bezeichnen ist, wobei 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 $Al(OH)_3$ 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° versetzt. Bei der Versetzung entweicht das Kristallwasser des Chromnitrats sowie der größte Teil der Salpetersäure in Form von Nitrose. Der versetzte Kontakt wird anschließend gebrochen und gesiebt. Die Hauptfraktion 4 - 8 mm gilt nach der Kalzination als Fertikorn, das Unterkorn wird gemahlen und beim Knetprozeß wieder im Kreislauf zurückgeführt. Die folgende Fertikalzination erfolgt durch ein zweistündiges Erhitzen auf 600° . Die Temperatur kann hierbei auch höher gehalten werden, doch ist dann die Erhitzungszeit entsprechend abzukürzen. Zweckmäßig ist eine Temperatur von 600° , weil bei dieser Temperatur die Gefahr einer Überhitzung fast ausgeschlossen ist.

Der fertige Kontakt zeigt eine satgrüne 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 Rehtonerde 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 unseren 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 Naßprodukt (40% trocken), das aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 und etwas SiO_2 besteht. Das Filtrat wird im Filterbehälter (V = 11 cbm) auf eine 5%ige Lauge verdünnt und die Fällung bei ca. 22° begonnen. Es wird dazu Alkaid-Kohlensäure verwendet. Da das Kohlensäure-Kreislaufgebliße noch

nicht angeschlossen ist und wir daher wegen der schlechten Absorption ca. 1000 kg CO₂ für eine Fällung benötigen, die in 2 Std. durchgeführt sein muß, wird parallel noch CO₂ aus Stahlflaschen angewandt, da die Alkalis-Anlage höchstens 300 kg CO₂/Std. zur Verfügung stellt. Bis zur ersten milchigen Trübung ist die Temperatur bis auf 30° 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% Na₂O 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°. Sie ist in ca. 15 Std. beendet, wobei 80% der Feuchtigkeit des Produktes verdampfen. Die Kalkinierung wird in Muffeln auf Sicromal-8-Schalen durchgeführt. Die Kalkinationsdauer richtet sich nach der Temperatur des untersten Hlches, das 2 Std. eine Temperatur von 650 - 700° haben muß. (Gesamtdauer ca. 7 Std., Charge = 80 kg kalkiniert) Wenn es nötig ist, wird das kalkinierte Al₂O₃ in einer Schlägmühle gemahlen.

B₁) Katalysatorherstellung.

In Knetern von Firma Werner & Pfleiderer werden 20 kg Al₂O₃ mit ca. 21 kg Chromnitratlauge zusammengemischt. Die Chromnitratlauge wird uns von der Firma IG.-Farben, Uerdingen, mit einem Cr₂O₃-Gehalt von 12 - 15% in Topfwagen geliefert. Sie wird in einer V₂A-Konzentrationsapparatur auf ca. 18 - 20% Cr₂O₃-Gehalt aufkonzentriert und heiß zur Mischung mit Al₂O₃ verwendet. Außerdem kommt die notwendige Menge NaOH, der im Kreislauf geführte vorzeretzte 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 & Pfleiderer in Stränge geformt (150 - 200 atü) und auf Sicromal-8-Schalen im Vorzeretzerra (Fa. Haas, Lennep) 12 Std. lang einer Temperatur von 250° ausgesetzt. Das vorzeretzte Produkt wird in einem Holliger-Brecher zerkleinert und in einem Sieb von Fa. Hämmerich abgeseibt. Die Hauptfraktion von 4 - 8 mm beträgt durchschnittlich 85 - 90%. Sie wird in einer zweiten Muffel auf Sicromalschalen 2 Std. bei 600° kalkiniert, wobei sie noch 5 - 8% des Einsatzgewichtes verliert. (Gesamtdauer 6 Std., Charge = 90 kg kalkiniert).

Kapazität der Anlage.

Die Leistung der Anlage ist einerseits begrenzt durch Leutenmangel, andererseits durch 2 technische Engpässe. Der erste liegt in der Al₂O₃-Produktion beim Waschprozeß, da nur eine Filterpresse von drei aufgestellten zu verwenden war, auf der pro Tag eine Charge

(312 kg Al_2O_3) gewaschen werden kann. Unter der Voraussetzung, das genug Leute 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 kalsiniert werden. Das entspricht 250 kg Fertigkontakt, der von der 2. Muffel im Tagesdurchsatz bewältigt wird. Die Ersatz-Einsatzwaagen für die Muffeln, die wir benötigen, um ohne Unterbrechung ohargieren zu können, sind noch nicht geliefert. Zwei Ersatzmuffeln, die vor ca. 1 Jahr bestellt wurden, sollen noch diesen Monat zur Aufstellung gelangen. Der Lin.-Ofen (elektr. Drehofen) für die Kalsination des Al_2O_3 steht vor seiner Fertigmontage. Sollten diese 3 Aggregate sich bewähren, wäre der Engpass in der Kalsination behoben. Die Vorzeratzung könnte bei vollkommener Ausnutzung ca. 850 kg, die Formung bei Verwendung von 2 Pressen 900 kg Fertigmater pro Tag liefern.

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

Spiske