

Alcedon 5/17/402

O. H. H.

Dr. Hillfroh's  
Lichen

Versuche z. Erhöhung  
der Fertigkeit des  
Mechanik Kontaktes II

**134001563**

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

## **Berichte**

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.  
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

**Haupt-Berichte-Sammlung**  
**Referate-Büro Tel. 9461.**

Analyt. Labor.

134001564

Q.V. 768

Leuna Werke, dem 5 Januar 1928 .

B e r i c h t Nr.

Dr. Willfroth, Dr. Giesen

Versuche zur Erhöhung der Festigkeit des  
Methanolkontaktes.

II. Mitteilung .

Versuche zur Erhöhung der Festigkeit d. Metallkontakte.II. Mitteilung.

Die im Bericht Nr. 101 vom 3.6. 1925 mitgeteilten Versuche wurden fortgesetzt. Einer Anregung von Herrn Direktor Dr. Schneider folgend, prüften wir den Einfluß eines Zusatzes von Magnesiumchlorid. Nach früheren Versuchen von Dr. Pier und Dr. Winkler durfte man zwar kaum auf einen Erfolg rechnen, denn diese Versuche hatten ergeben, daß:

- 1.) Die Kontakte nach dem Reduzieren der Chromsäure eher noch leichter zerfielen als Normalkontakt,
- 2.) die Qualität des Produktes und
- 3.) die Leistung des Kontaktes durch den Zusatz geringer werden.

(Bericht vom 12.9. 1923).

Nähere Angaben über Herstellungsart der Kontakte und Menge der Zusätze fehlen.

Wir gingen zunächst in der Weise vor, daß wir Zinkoxyd vor dem Zusatz der Chromsäurelösung nicht wie üblich mit Wasser, sondern mit Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentrationen ansteigten, dann die Chromsäure zufügten und den Kontakt wie bisher trockneten und pressten. Es trat zwar kein wesentlicher Rückgang der Leistung, wohl aber eine Verringerung der Qualität des Produktes ein. Die Festigkeit war aber bereits größer als beim Normalkontakt. (Versuche mit Kontakt No. 194/195).

Dann liessen wir erst das Zinkoxyd mit der Chromsäure reagieren und geben danach noch Magnesiumchloridlösung zu. Das Ergebnis entsprach den früheren Versuchen von Dr. Winkler (s.o.) Leistungs- und Qualitätsrückgang, keine erhöhte Festigkeit.

Versuche mit Kontakt 206:

Dann stellten wir erst reines Zinkchromat her, das fein gemahlen wurde und im Verhältnis 1 : 10 mit ZnO gemischt und mit  $MgCl_2$ -Lösung ansteigt wurde.

134001566

Dieser Kontakt gab nach vorherigem Ausglühen, zwar normale Leistung, hatte aber nur geringe Festigkeit. (Versuche mit Kontakt No. 282-286).

Ein Gemisch von Zinkoxyd und Chromoxyd ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) mit  $\text{MgCl}_2$ -Lösung angeteigt gab einen Kontakt von sehr hoher Festigkeit, hatte jedoch sehr geringe Leistung, die auch nach vorherigem Oxydieren des Kontaktes nicht besser wurde (Versuche mit Kontakt 208, 209, 228).

Staub von Normalkontakt 617 liess sich durch Zusatz von  $\text{MgCl}_2$ -Lösung nicht verfestigen (Ver. mit Kontakt 220).

Einen überraschenden Erfolg konnten wir aber feststellen, als wir Zinkoxyd mit Magnesiumchloridlösung ansetzten, die Masse trockneten, glühten und die so gewonnenen, porösen Körper dann mit Chromsäurelösung tränkten. Es entstand auf diese Weise ein Kontakt von außerordentlicher Festigkeit und bereits bei den ersten Versuchen von annähernd normaler Leistung (Versuche mit Kontakt Nr. 196/97).

Die Methode wurde nun bezügl. Magnesiumzusatz, Art des Ausglühens, (Glühtemperatur, Verwendung von Luft und Stickstoff zum Austreiben der Säure) Stärke und Einwirkungsdauer der zum Tränken verwendeten Chromsäurelösung in Hinsicht auf Festigkeit des Kontaktes, sowie Qualität und Menge des Produktes eingehend durchgeprüft (Versuche mit Kontakt Nr. 223, 287, 288, 289, 290) und schliesslich folgende Methode als die beste ermittelt:

Zinkoxyd (10 kg) wird mit 10%iger Magnesiumchloridlösung (8 kg) in der Knetmaschine gut durchgemischt; (ca. 15 Min.) dann die plastische Masse durch eine Strangpresse in Stäbe von ca. 8 mm  $\varnothing$  geformt, im Trockenschrank getrocknet und im Stickstoffstrom bei ca. 800° ausgeglüht. Der so gewonnene poröse Zinkoxyd - Magnesiaträger (MgO-Gehalt ca. 1,6 - 2 %) wird nun in 20% ige

Chromsäurelösung getaucht, ca. 12 Std. in der Lösung belassen und dann nochmals im Trockenschrank getrocknet. Durch das Tränken mit Chromsäure nimmt die Festigkeit der Masse ganz erheblich zu und bleibt auch nach dem Reduzieren der Chromsäure bestehen. Gebraucherter Kontakt erhält nach dem Ausglühen im Luftstrom (vornehmlich zur Entfernung der Rußschicht) und erneutem Tränken mit Chromsäure die volle Wirksamkeit eines frischen Kontaktes zurück. Durch das Pressen mit der Strangpresse wird der Abfall an Staub auf ein Minimum herabgedrückt und das Zerkleinern des Kontaktes erübrigt sich, da die Stäbe beim Trocknen von selbst in ca. 20-30 mm lange Stücke zerfallen. Ferner wird der Verbrauch an Chromsäure geringer, da bei der bisherigen Darstellungsweise 15-20 % unverwendbarer Zinkchromatstaub anfallen. Ausserdem fällt die Belästigung der Arbeiter durch Chromatstaub beim Zerkleinern und Sieben des bisher verwendeten gepreßten Kontaktes fort.

Diese Herstellungsweise bietet also in mehrfacher Hinsicht wesentliche Vorteile. Der Kontakt hat sich auch im Betrieb so gut bewährt, daß allmählich alle Öfen mit dem neuen Kontakt (Nr. 288) betrieben werden. Trübungen des Rohmethanols durch mitgerissenen Kontaktstaub, sowie Verstopfungen der Regeneratoren treten nun nicht mehr auf. Auch die früher beobachtete, oft sehr starke Korrosion der Entspannungsventile unterbleibt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen stellten wir dann fest, daß mit Magnesiumnitrat und - Sulfat in gleicher Weise eine Erhöhung der Festigkeit des Kontaktes erzielt wird, wobei dem Nitrat vor dem Chlorid noch der Vorzug zu geben ist, da bei diesem durch die beim Ausglühen entweichende feuchte Salzsäure ein starker Angriff auf das Material des Glühofeneinsatzes ( $V_2A$ ) erfolgt, während beim Nitrat die Säure sich leichter austreiben

erlässt und keine Korrosion der Gefäßwände auftritt. Sulfat ist weniger zu empfehlen, da es erst bei höheren Temperaturen dissoziiert (Versuch mit Kontakt Nr. 355, 356, 358, 362.)  
Bezüglich des Tränkens mit Chromsäure machten wir folgende Beobachtungen:

Bei Verwendung von konzentrierter Säure (50% und darüber) bildet sich unter starker Wärmeentwicklung, nur eine dünne Außenschicht von Zinkchromat bzw. Zinkbichromat und der Kern bleibt weiß. Auch längeres Einwickeln lassen der Chromsäure nützt nichts. Der Kontakt ist dann auch nicht so gut. Nimmt man verdünntere Lösung (~ 20%), so dringt die Chromsäure viel tiefer ein und nach entsprechender Dauer ist die ganze Masse gleichmäßig durchzogen. Die überstehende Chromsäure-Lösung erwies sich dann als ca. 20%ige Zinkbichromatlösung.  
Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein, indem Zinkoxyd in Lösung geht.  
Mit dieser Zinkbichromatlösung gelingt das Tränken noch bedeutend leichter; es tritt fast keine Wärmeentwicklung auf und die Masse ist viel schneller und gleichmäßiger durchzogen. Auf diese Weise hat man praktisch kaum Verluste an Chromsäure, da man die zum Tränken gebrauchte Lösung nach entsprechender Neueinstellung auf 20% Zinkbichromatgehalt immer weiter verwenden kann.  
Von den z. Zt. in Betrieb befindlichen Öfen haben mehrere den neuen Kontakt und zwar teils Chloridkontakt (Nr. 286) teils Nitratkontakt (Nr. 355). Anfangs schien es, als wäre der Nitratkontakt dem Chloridkontakt bezüglich der Qualität des Produktes überlegen, da der erste 500er Ofen mit Chloridkontakt schlechteres Produkt lieferte, als der erste 500er Ofen mit Nitratkontakt. Der nächste 500er Ofen mit Chloridkontakt war

dann aber dem Nitratkontakt gleich, sodaß die geringere Qualität des Produktes wohl auf einem Fehler am Einsatz (falsche Gasverteilung) beruhen wird. Nach den inzwischen erfolgten Ausbau des Einsatzes, hat sich das auch bestätigt, es bestand ein starker Gaskurzschluß.

Man sieht an diesem Beispiel, wie lange Zeit es u.U. erfordert, bis man für den Großbetrieb entscheiden kann, ob ein neuer Kontakt bestimmte Vorteile bietet, da eben zu viele andere Faktoren (vor allem die stark wechselnde Güte des Kontaktofen - einsetzes) mitsprechen.

Aus der großen Zahl von Versuchen, die zunächst alle in 1 kg Ofen ausgeführt wurden, seien nur einige, besonders charakteristische herausgegriffen. Die für jeden Kontakt angeführten Ergebnisse sind Durchschnittswerte mehrerer Versuche. Um ein Urteil über die Festigkeit zu erhalten, wurde der Siebdurchgang durch ein 1 mm Sieb des nach mindestens 8 tägiger Betriebsdauer ausgebeuten Kontaktes bestimmt. Der Kontakt war natürlich vor dem Einbau auf dem gleichen Sieb abgeseibt. Die beigelegte Übersicht bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung.

Die Beobachtung, daß ein so geringer Gehalt (unter 2 %) an Magnesiumoxyd derart verfestigend auf Zinkoxyd wirkt, ist jedenfalls sehr überraschend. Da das auf dieser Beobachtung beruhende Verfahren der Kontaktherstellung in ähnlicher Weise vielleicht auch für Kontakte anderer katalyt. Prozesse Anwendung finden kann, wurde es durch Amm.J. 30512 IV/120 (O.Z.4025) geschützt. So erhält man z.B. durch Tränken des Zinkoxyd-Magnesium-Trägers mit Kaliumbichromat einen sehr guten Kontakt für die Darstellung von Isobutylöl, der nicht die unangenehmen Eigenschaften des Zusammenbackens zeigt wie der geschmolzene Zinkoxydbichromat-Kontakt und ebenfalls bezüglich der Herstellungsweise

(keine Belästigung der Arbeiter durch Chromat) Vorteile bietet.

Schliesslich soll noch erwähnt werden, daß sich die Herstellung des Zinkoxyd-Magnesia-Trägers durch Anwendung des Granulationsverfahrens in der rotierenden Trommel vielleicht wesentlich vereinfachen läßt. In einer Trommel bewegtes, staubförmiges Zinkoxyd wird aus einer Reihe Düsen (1 mm  $\varnothing$ ) mit Magnesiumchloridlösung befeuchtet, (bis auf ca. 15 %  $H_2O$ -Gehalt) und dann noch einige Zeit weiter bewegt. Die dabei anfangs auftretenden Klümpchen formen sich dann zu festen Kugeln, die getrocknet und geglüht werden. Danach erfolgt die übliche Trocknung mit Chromsäurelösung. Es resultiert hierbei ebenfalls ein Kontakt von sehr hoher Festigkeit. Infolge seiner Kugelform erhält man eine sehr gleichmäßige Schüttung im Kontaktofen und damit gleichmäßige Gasverteilung. Die Methode bietet den Vorteil sehr viel schnellerer und einfacherer Herstellung, da sich die Benutzung von Kantmaschine und Strangpresse erübrigt, außerdem braucht man nicht so viel Wasser zu verdampfen. Die Leistung des Kontaktes im Kilo-Ofen war bezüglich Menge und Qualität des Produktes sehr gut. (Versuch Kontakt 707) Der Kontakt war nach dem Ausbau noch von hoher Festigkeit. Die Tränkung mit Chromsäure gelingt sehr leicht. Es wurde auch versucht, nach diesem Verfahren direkt Zinkchromatkontakt herzustellen durch Anfeuchten des Zinkoxyds mit Chromsäurelösung. Diese Kugeln hatte aber nach dem Reduzieren der Chromsäure keine wesentlich höhere Festigkeit als der gepreßte Normalkontakt Nr.617.

#### Z u s a m m e n f a s s u n g :

Die Versuche zur Erhöhung der Festigkeit des Methanolkontaktes durch Zusatz von Magnesiumsalzen werden beschrieben. Es wird gezeigt, wie man bei einer bestimmten Arbeitsweise eine

wesentliche Steigerung der Haltbarkeit des Kontaktes erzielen kann, und daß dadurch erhebliche Vorteile bei der Fabrikation des Kontaktes, sowie beim Betrieb der Kontaktöfen erreicht werden. Unter Benutzung des Granulationsverfahrens läßt sich evtl. die Herstellung noch weiter vereinfachen.

Die Versuche wurden im August 1926 - März 1927 ausgeführt; die Granulationsversuche im September/Okttober 1927.

Der nach vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte Zinkoxyd-Magnesia-Träger bildet eine ausgezeichnete Kontaktgrundlage für die katalytische Hydrierung des Kohlenoxyds und vielleicht auch anderer Kohlenstoffverbindungen (Teeröl und dgl.) Infolge seiner Festigkeit und Regenerierbarkeit ist die Möglichkeit gegeben zur Verwendung seltener bzw. teurerer Elemente als aktivierende Zusätze.

Eine systematische Durchprüfung der Elemente des periodischen Systems als vierte Komponente zum Gemisch Zinkoxyd-Magnesia-Chromsäure ist im Gange. Es steht zu hoffen, daß man durch bestimmte Zusätze - ähnlich wie durch Kalium zum Isobutylöl - vorzugsweise bestimmte höher molekulare Kohlenstoffverbindungen synthetisieren kann. So gelingt es vielleicht u.a. die Katalyse in die Richtung der Bildung der höheren, gemischten Ketone zu lenken, die vorzügliche Lacklösungsmittel sind, oder die Bildung von Isobutanol - die durch Kalium zu etwa 30 % im Isobutylöl erfolgt - durch andere Elemente noch weiter zu erhöhen, ohne daß die Kondensation bis zur Bildung der hochsiedenden Verbindungen führt, für die man bisher noch keine Verwendung hat, und ohne daß nebenbei größere Mengen einer Methanolfraktion entstehen, die sich nur sehr schwer auf Reinemethanol verarbeiten

lässt. Die bisherigen Versuche haben bereits gezeigt, dass der kaliumhaltige Kontakt gegenüber dem bisher für Isobutylöl benutzten geschmolzenem Zinkoxyd-Kaliumbichromatkontakt grosse Vorteile bietet, indem die Verrussung nur schwach ist, und ein Auseinandersprengen des Kontaktes infolge Russabscheidung im Innern nicht beobachtet wurde.

*W. K. P. W.*  
*K. K. P. W.*

134001573

Tabella zum Bericht Dr. Willfroth, Dr. Giesen.

Kontakt Nr.	Zusatz an % ZnO	Produktion		Staubanfall nach Ausbau	Bemerkungen
		1/Std.	spez. Gewicht		
617	normal			5-20	
194	20	2-3	0,805	1,4	nicht geglüht ) ZnO mit MgCl <sub>2</sub> -Lsg.
195	5	1,2	0,840	2,2	" ) angeteigt, dann CrO <sub>3</sub>
206	20	1,7	0,817	20,0	" ZnO + CrO <sub>3</sub> , dann MgCl <sub>2</sub>
282	5	0,5	0,880		Lösung
285	10	1,6	0,820	12,0	ZnCrO <sub>4</sub> + ZnO 1 : 10 + MgCl <sub>2</sub>
286	10	2,0	0,805	12,0	desgl.
288	20	2,0	0,805	8,0	" gepresst u. geglüht
289	20	1,5	0,880	1,2	ZnO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgCl <sub>2</sub>
290	20	0,5	0,890	1,4	desgl. vorher oxydierend geglüht
228	5	0,5	0,880	1,4	Staub K. 617 mit Mg Cl <sub>2</sub>
220	20	wurde nicht fest		2,8	wie 194 aber geglüht
196	20	1,4	0,813	7,0	" 195
197	5	2,0	0,809		ZnO + Mg Cl <sub>2</sub> Lsg. geglüht, dann CrO <sub>3</sub>
223	2	wurde nicht fest			desgl.
287	7	"			"
289	10	2,5	0,810	3,8	" gepresst
288	10	2,8	0,805	1,0	" mit (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
290	10	2,2	0,812	1,2	Lsg. getränkt
355	10 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O	2,2	0,806	1,2	wie 288 aber mit Mg Nitrat
356	10 Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	2,0	0,814	1,5	" " Mg Sulfat
358	10 Mg bichromat	wurde nicht fest			
362	10	2,5	0,805	8,0	" 358 aber geglüht und dann mit CrO <sub>3</sub> getränkt
707	10 Mg Cl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	2,7	0,805	0,6	ZnO mit Mg Cl <sub>2</sub> Lsg. granuliert, dann wie 288