

3448 - 30/5 01 - 86

000484

Toluene Plant

(Aromatisation Catalysts)

Herren Direktor Dr. Hagemann
Dr. Henke-Stark
Dr. Kolling
Dipl.-Ing. Spiske

000485

Betrifft: Gravimetrische Natrium-Bestimmung in
Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Kontakten.

5 g fein gepulvertes Probegut werden in einem Erlenmeyerkolben von 500 cm³ mit ca. 40 cm³ einer 50 %igen H₂SO₄ übergossen. Eine Klumpentildung muß durch öfteres vorsichtiges Umschütteln verhindert werden. Man hält ca. 30 Minuten bei schwachem Sieden und dampft bis zur Sirupkonsistenz ein. Nun spült man das Ganze nach Verdünnen mit etwas H₂O in einen 500 cm³ fassenden Meßkolben, füllt nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser bis zur Marke und schüttelt gut durch. Hiervon werden 200 cm³ (2 g) entnommen und in einen 750 cm³ Erlenmeyerkolben gegeben. Nach Zugabe von 10 ccm Methanol und anschließendem Kochen (ca. 3 Minuten) werden restliche Chromate zu Cr reduziert. Durch Hinzufügen von Ammoniak (25 %ig) in geringem Überschuß werden Al und Cr als Hydroxyde ausgefällt. Eine kleine Menge von Ammoncarbonat (ca. 1 g) fällt die geringen Mengen etwa vorhandenen Calciums aus. Die gesamte Fällung wird kurz aufgeköcht, in einem 500 cm³ fassenden Meßkolben überspült und nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man schüttelt gut durch und filtriert durch ein Faltenfilter 250 cm³ in einen Meßkolben entsprechender Größe ab. Danach spült man diese 250 cm³ in einen 1 000 cm³ Erlenmeyerkolben und verdampft auf der Heizplatte bis zur Trockne (zum Schluß sehr vorsichtig). Durch stärkeres Erhitzen werden die Ammonsalze zum größten Teil verdampft. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand in ca. 50 cm³ H₂O gelöst und zur Fällung letzter Reste von Ca, Cr und Al mit einigen Tropfen konz. Ammoniak und 1 g Ammoncarbonat versetzt. Man kocht kurz auf und filtriert durch ein 7 cm-Rundfilter quantitativ in eine Platinschale. Nach dem Verdampfen des Wassers werden die Ammonsalze bei Rotglut über der Bunsenflamme verflüchtigt. Nach dem Abkühlen wird gewogen. Jetzt wird mit ca. 50 ccm H₂O durch 5 Min. erwärmen vorsichtig über freier Flamme das Natriumsulfat gelöst und in ein kleines Becherglas abgossen. Man glüht die Schale kurz und wiegt nach dem Erkalten erneut. Die Differenz ergibt die Na₂SO₄-Menge, welche auf Na₂O umgerechnet wird.

In der im Becherglas befindlichen Natriumsulfat-Lösung prüft man durch Zugabe von einigen Tropfen Ammoniak und wenig Ammoncarbonat auf Reinheit. Die Lösung muß klar bleiben. Sollte dies nicht der Fall sein, muß der Arbeitsgang vom Beginn des Filtrierens in die Platinschale ab wiederholt werden.

20. November 1942

Herren Professor M a r t i n
Dr. H a g e m a n n

2. Bericht betreffend Aromatisierung von Fremdbenzinen.

Ergänzend zu dem Bericht vom 23. 2. 42 liegen einige neue Resultate mit Reitbrook-Benzin vor, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Zur Verfügung standen die Reaktionsprodukte einiger Versuche, die mit Mischkontakten durchgeführt worden waren, d.h. zur Aromatisierung war ein Gemisch von je 1 Vol. Aromatisierungskontakt und 1 Vol. Spaltkontakt verwendet worden. Die Anwesenheit von Olefinen in diesen Produkten - erkenntlich an den Jodzahlen von 19-24 - machte eine Hydrierung der ungesättigten KW-Stoffe erforderlich. Diese wurden selektiv d.h. unter Erhaltung der vorhandenen Aromaten, über einen Aromatisierungskontakt durchgeführt. Die Bedingungen hierbei waren: 10 Vol. Flüssigeinsatz/h, Temperatur 450°, Wasserstoffdruck 20 atü, Kontaktvolumen 700 ccm. Abgenommen wurden 30 l H₂/h. Es stellte sich heraus, dass die Hydrierung des Reitbrook-Benzins erheblich langsamer verlief, als z.B. diejenige des Rumänienbenzins C.M.B.

Nachstehend seien kurz die wichtigsten Konstanten der einzelnen Produkte vor und nach der Hydrierung angegeben.

a) Reitbrook-Benzin aromatisiert über Ar.-Kontakt (Al₂O₃/80 % 20 %/Cr₂O₃) und Granusil gemischt im Verhältnis 1 Vol. : 1 Vol.

	<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>
D ₂₀ = 0,800	n _{D20} = 1,4509	D ₂₀ = 0,799	n _{D20} = 1,4605
JZ = 19,2	AP = 36°	JZ = 4,7	AP = 22°
SPL = 27 %	SKZ = 169°	SPL = -	SKZ = 149
		Motoroktanzahl:	73,3
		" "	+ 1,2Pb = 87,1

Durchschrift

b) wie a), anstelle von Grahusil wurde synthetische deutsche Bleicherde verwendet.

<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>	
$D_{20} = 0,805$	$n_{D20} = 1,4537$	$D_{20} = 0,796$	$n_{D20} = 1,4596$
JZ = 19,3	AP = 34°	JZ = 5,3	AP = 26°
SPL = 36 %	SKZ = 170	SPL = 35 %	SKZ = 159°
		Motoroktanzahl <u>ohne</u> Pb= 68,4	
		" " <u>m. 1,2</u> " = 82,8	

c) wie a), anstelle von Granusil wurde Borylphosphat eingesetzt.

<u>unhydriert</u>		<u>hydriert</u>	
$D_{20} = 0,804$	$n_{D20} = 1,4525$	$D_{20} = 0,798$	$n_{D20} = 1,4495$
JZ = 25	AP = 43	JZ = 6,4	AP = 48°
SPL = 28 %	SKZ = 172	SPL = 27 %	SKZ = 169°
		Motoroktanzahl <u>ohne</u> Pb= 63,0	
		" " <u>m. 1,2</u> " = 80,7	

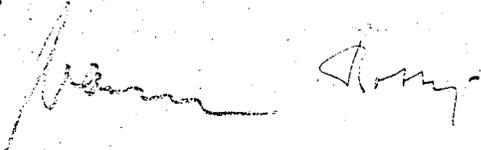
Voranstehende kleine Tabellen sind in mancherlei Hinsicht interessant. Motoroktanzahlen von 63 - 73 ohne Pb für KW-Stoffgemische mit Siedekennziffern von 150° - 170° sind recht gut, auch die Bleiempfindlichkeit mit 14 - 18 Einheiten ist wider Erwarten hoch. - Wie ersichtlich, ist es nicht völlig gelungen, bei einmaligem Durchsatz die Jodzahlen auf einen Sollwert von 3 herabzudrücken; auf eine zweite Hydrierung muss verzichtet werden, da kleine Undichtigkeiten an der Druckpumpe zu Verlusten führten, so dass für einen zweiten Durchsatz nicht genügend Material vorhanden war. Immerhin sind die Jodzahlen grössenordnungsmässig noch ganz tragbar.

Ein geringer Abfall der Dichten bei der Hydrierung war zu erwarten, erstaunlich ist bei allen 3 Produkten der geringe Abfall des SPL von nur ca. 1 %, was damit erklärt werden kann, dass in dem unhydrierten Produkt verzweigte KW-Stoffe enthalten sind, die beim Behandeln mit Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch eine Alkylierung ergeben, oder es tritt beim

Hydrieren noch eine zusätzliche Aromatisierung ein, bedingt durch die lange Aufenthaltsdauer am Ar.-Kontakt, trotz des hohen Wasserstoffpartialdruckes. In diese Richtung deuten vor allem Refraktion und Anilinpunkt von Versuch a) und b) bei einem Vergleich zwischen dem unhydrierten und dem hydrierten Benzin. Der Abfall der Siedekennziffern von a) und b) nach der Hydrierung ist ein sicherer Beweis für die Aufspaltung eines gewissen Teiles der beiden Reaktionsprodukte über den Ar.-Kontakt während der Hydrierung.

Etwas im Gegensatz zu diesen Ergebnissen steht der Vergleich des unhydrierten und hydrierten Benzins von c) bei dem während der Aromatisierung Borylphosphat - also ~~kein~~ ~~nen~~ ausgesprochenen Spaltkontakt - als Zusatz vorhanden war. Schon das unhydrierte Produkt ist von den vorangehenden erheblich verschieden, Jodzahl und Anilinpunkt sind höher, der S.P.L.-Gehalt ist geringer, was bei gleicher S.K.Z. wie a) und b) eigentlich auf verminderten Aromatengehalt hindeutet. Abweichend hiervon lassen Dichte und Refraktion allerdings keine diesbezüglichen Schlüsse zu. Bei der Hydrierung verhält sich dieses Produkt jedoch - verglichen mit a) und b) völlig anders, man möchte sagen, normal, der Anilinpunkt steigt, die Refraktion fällt, die Siedekennziffer bleibt konstant. Bemerkenswert ist die hohe Bleiempfindlichkeit gerade dieses Produktes: 18 Oktanzahleinheiten bei einer S.K.Z. von 170°.

Es zeigt sich also, dass bei Aromatisierung mit Mischkontakten sich ein recht brauchbares Fahrbenzin ohne Blei herstellen lässt; mit 1,2 Blei waren fast Fliegerbenzinqualitäten erreicht; als entscheidender Nachteil dürfte die hohe S.K.Z. anzusprechen sein, (S.K.Z.) des Ausgangsproduktes 177° die noch über dem normalerweise für Fliegerbenzin gültigen Siedeende von 165° liegt. - Mit diesen Ergebnissen waren die Versuche mit Reitbrook-Benzin abgeschlossen.



000489

30. November 1943
Abt. HL Rg/Se.
43/11/5

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor von Asboth
Dipl.-Ing. Spiske
Dr. Kolling
Direktor Dr. Riederbeck
Dr. Gehrke

Betrifft: Aufarbeitung gebrauchter Aromatisierungskontakte
durch Zerlegung in Aluminiumoxyd und Chromnitrat.

Die Aufarbeitung gebrauchter Al_2O_3 - Cr_2O_3 -Kontakte (Aromatisierungs- und Dehydrierungskontakte) zum Zwecke der Wiedergewinnung erheblicher Mengen an reinem Al_2O_3 als Kontaktträgersubstanz und des wertvollen Chroms als Aktivator wurde labormäßig im Rahmen des Aromatisierungsprogramms inzwischen abgeschlossen. Trotzdem die Resultate einer Überprüfung und Ergänzung in halbertechnischem oder technischem Maßstabe bedürfen, soll schon jetzt ein erster Überblick über die erhaltenen Ergebnisse sowie Schwierigkeiten und ihre Beseitigung gegeben werden.

Schon vor längerer Zeit waren Untersuchungen mit dem gleichen Ziel in Angriff genommen worden. (Vergl. Bericht Dr. Petri vom 1.3.42). Dort wurden vorwiegend die Möglichkeit und Vorteile untersucht, die ein alkalischer Sodaaufschluß in reduzierender und oxydierender Atmosphäre bieten würde. Als bestes Verfahren wurde seinerzeit der Aufschluß in reduzierender Atmosphäre erkannt, während der oxydierende Aufschluß ebenfalls als brauchbar hingestellt wurde.

Die Notwendigkeit, in einer Muffel entsprechender Größe längere Zeit bei 1000° mit größeren Sodamengen glühen zu müssen, wobei ein Luftabschluß zur Vermeidung auch teilweiser Oxydation zu Chromat notwendig war, war der Anlaß, neue Versuche auf völlig anderer Basis durchzuführen. Verschiedene Überlegungen führten zu dem Schluß, daß die bei dem Aufschluß von Bauxiten angewandte Arbeitsweise der Druckkochung - Behandlung des Bauxit bei Temperaturen um 200° und $20 - 25$ atü im Hochdruckautoklav mit konzentrierter Natronlauge - wahrscheinlich auch bei der Aufarbeitung von Aro-Kontakten zum Ziele führen müsse. Eine Anzahl daraufhin durchgeführter Versuche, von denen die wichtigsten in Tabelle I angegeben sind, ergaben die Richtigkeit dieser Vermutung. Die Zusammensetzung des untersuchten Kontaktes war: 78% Al_2O_3 22% Cr_2O_3 die Kontaktkörner (1 - 3 mm) wurden vor dem Einsatz zu Staub vermahlen, die Einsatzmenge betrug im allgemeinen 80 g.

000490

Tabelle I

Reaktions- temperatur	Druck atü	in Rührdauer in Std.	angewandte Ges. Menge NaOH	% Gehalt der wässr. Lauge	% Aufschluss von Al ₂ O ₃	Bemerkungen
195°	15	5	200	25	88,5	
195°	15	4,5	100	30	90	
195°	15	5	100	30	100	Kontaktzus. 84 g
195°	15	8	160	30	86	Al ₂ O ₃ , 16% Cr ₂ O ₃
195°	15	8	100	25	89	Einsatz 130 g Kontakt.
195°	19	1	150	30	90	Einsatz 100 g Kontakt

Wie ersichtlich, gelingt es ohne große Schwierigkeit, über 90 % des im Kontakt vorhandenen Al₂O₃ durch alkalische Druckkochung in Aluminat überzuführen. Besonders der letzte Versuch zeigt, daß bei ca. 20 atü und 200° schon die kurze Kochdauer von 6' für einen 90 %igen Aufschluss ausreicht. Um auch die letzten 10 % in Lösung zu bringen, benötigt man noch ca. 1 Std., also eine im Vergleich zu der Anfangs-Lösungsgeschwindigkeit unverhältnismäßig lange Zeit. Es ist aber, wie spätere Versuche zeigten, auch gar nicht erforderlich, wesentlich über einen 90 %igen Aufschluss hinauszugehen, da bei der Weiterverarbeitung des Cr₂O₃-Rückstandes auf Chromnitrat das restliche Al₂O₃ nicht stört und auch bei dem Wiedereinsatz zur Kontaktherstellung bezüglich Kornfestigkeit und Aktivität keine Schwierigkeiten bereitet. Somit wurde der erste Teil der Aufarbeitung von Aro-Kontakten: die Wiedergewinnung des Al₂O₃ in relativ kurzer Zeit befriedigend gelöst, denn es stellte sich heraus, daß - wie auch zu erwarten war - die anfallende Aluminatlauge nach Verdünnung auf die zur Zeit bei uns gebräuchliche Konzentration: 5 %ige NaOH-Lauge und 80 % NaOH-Überschuß, bezogen auf die Verbindung NaAlO₂ bei der Fällung mit CO₂ ein in jeder Hinsicht befriedigendes Al₂O₃ lieferte, das dem aus Frischmaterial (Al(OH)₃ aus Bauxit) nach Lösen in NaOH und Fällen mit CO₂ hergestellten Produkt qualitativ völlig ebenbürtig war. Die weitere Verarbeitung des vorwiegend Cr₂O₃ enthaltenden Rückstandes begegnete zunächst einigen Schwierigkeiten, die vor allem darin begründet waren, daß außer Al₂O₃ noch erhebliche Mengen an Fe₂O₃ und SiO₂ im Rückstand anwesend waren. Bei der Herstellung von Aro-Kontakten soll tunlichst aber nur weitgehend eisen- und kiesel-säurefreies Chromnitrat Verwendung finden, da Fe₂O₃ vor allem die Kohlenstoffbildung stark aktiviert und SiO₂ aktivitätshemmend bezüglich der Aromatenbildung wirkt. Somit mußten Methoden entwickelt werden, die eine weitgehende Abtrennung des Eisens und der Kieselsäure gewährleisten. In der folgenden Tabelle II ist zunächst eine Anzahl Analysen aufgeführt, aus denen die Zusammensetzung des nach dem alkalischen Druckaufschluss hinterbleibenden feuchten Cr₂O₃-Rückstandes hervorgeht.

Tabelle II

% Cr ₂ O ₃	% Al ₂ O ₃	% SiO ₂	% Fe ₂ O ₃	% Na ₂ O	% CO ₂	Bemerkungen
48,3	25,5	4,8	4,3	10,7	5,0	der Kontakt enthielt noch
60,8	25,1	0,7	2,2	7,3	2,9	ca. 1,5 % Ni und MnO.

000491

Der Kontakt enthält nach dem Druckaufschluß ca. 40 - 50 Gew. % Wasser. Die obigen Zahlen beziehen sich auf die wasserfreie Zusammensetzung. Wie ersichtlich, sind im ersten Rückstand nur knapp 50 % Cr_2O_3 - der Aufschluß war nicht lange genug durchgeführt worden - dafür aber 10 % Fe_2O_3 und SiO_2 sowie 16 % Alkali und Soda. Der zweite Aufschluß enthält die zur Zeit anfallende normale Zusammensetzung des Rückstandes. - Der obere Kontakt war verhältnismäßig stark mit Fe_2O_3 und SiO_2 verunreinigt - neben ca. 3 % Fe_2O_3 und SiO_2 sind ca. 10 % Alkali vorhanden, von denen Fe_2O_3 und SiO_2 praktisch restlos und das Alkali bis auf ca. 1 % entfernt werden müssen. Versuche, durch einfache längere Wasserkochung das Alkali in Lösung zu bringen, scheiterten, da anscheinend das überschüssige Alkali nicht in Form von Hydroxyd oder Carbonat mechanisch beigemischt ist, sondern in Form von Verbindungen (z.B. Aluminaten) oder Doppelsalzen vorliegt. Nach verschiedenen Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, wurde gefunden, daß verdünnte Schwefelsäure ein sehr brauchbares Lösungsmittel für den chromhaltigen Kontaktrest darstellt, während beispielsweise Salzsäure nur spureweise und Salpetersäure unter erheblicher Chromatbildung löst. In dieser Stelle sei eine merkwürdige Beobachtung vorweggenommen, die sich als sehr wesentlich für das Auflösen in Schwefelsäure herausgestellt hat. Es wurde nämlich gefunden, daß der feuchte chromoxydhaltige Rückstand sich in verdünnter Schwefelsäure verhältnismäßig langsam löst, daß aber der Löseprozeß außerordentlich beschleunigt werden kann, wenn das feuchte Material kurzzeitig bei Temperaturen oberhalb 150° bis ca. 300° getrocknet wird. Selbstverständlich wurde bei den Vergleichsversuchen darauf geachtet, daß die Schwefelsäuremenge und Konzentration sowohl bei dem feuchten wie bei dem vorgetrockneten Material gleich waren, d.h. der Wassergehalt des feuchten Materials wurde bei der Schwefelsäurezugabe entsprechend berücksichtigt. Nachstehende kleine Tabelle veranschaulicht die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle III

Trocknungs- temperatur	Dauer	Kochdauer mit H_2SO_4	Gew. % Rückstand	Bemerkungen
-	-	2 Std.	44 %	Probe ungetrocknet
200°	30 Min.	"	16,0 %	
200°	60 "	"	5,4 %	
200°	120 "	"	ca. 5 %	
300°	30 "	"	21,0 %	
300°	60 "	"	4,4 %	
300°	120 "	"	4,1 %	

Die Waage betrug jeweils 5 g, bezogen auf Trockensubstanz. Aufgeschlossen wurde mit 60 facher H_2SO_4 und zwar 25 g H_2SO_4 pro 5 g Kontaktrest trocken. Wie ersichtlich, ist die ungetrocknete Masse innerhalb 2 Std. nur zu gut 50 % gelöst worden, aber auch ein halbstündiges Trocknen bei 200° und sogar bei 300° reicht nicht aus, um einen restlos befriedigenden Umsatz sicherzustellen.

erst eine 60 Minuten lange Trocknung bei 200° genügt, und da längere Zeiten sowie höhere Temperaturen nur unerheblich bessere Werte liefern, dürfen diese Bedingungen als die zur Zeit günstigsten gelten. Der Kontaktrückstand besitzt nach dieser Trocknungsperiode nur noch wenige Prozent Wasser.

Der Frage der Säurekonzentration beim Aufschluß wurde nun erhöhte Aufmerksamkeit zugewandt, denn es konnte aus technischen sowie Materialbeschaffungsgründen nicht einerlei sein, wie stark die zum Aufschluß eingesetzte Säure sein mußte, um in nicht allzu langer Reaktionszeit ein Lösen des Kontaktrückstandes zu bewerkstelligen. Deshalb wurde eine größere Anzahl Versuche mit Schwefelsäure der verschiedensten Konzentrationen durchgeführt. Über die erhaltenen Zahlen gibt Tabelle IV nähere Auskunft.

Tabelle IV

Cr ₂ O ₃ -Rückstd. angewandte Menge in g	Schwefelsäure ccm Konzent.	Trocknungs- Zeit Temperatur Min. °C	Material feucht, 50 % H ₂ O	% nicht aufgeschl.	Bemerkungen
10	60 37 %			63	der Wassergehalt wurde bei der Konz. berücksichtigt.
10	40 50 %			48	Kochdauer mit H ₂ SO ₄ 2 Std.
10	31 60 %			31	
5	60 37 %	90 200		17	5 g trocken entsprechen 10 g feucht.
5	40 50 %	90 200		12	Reakt. Dauer mit der Schwefelsäure jeweils 90 Min.
5	31 60 %	90 200		8	
5	31 60 %	90 200		7,5	Reaktionsdauer mit H ₂ SO ₄ 10 Std.
50	580 34 %	90 200		7	Reaktionsdauer mit H ₂ SO ₄ 14 Std.
50	580 34 %	90 200		5,9	20 Std.
50	530 40 %	90 200		ca. 6,0	14 Std.
50	530 40 %	90 200		5,1	20 Std.

Die ersten 7 Versuche sind klar: wie schon erwähnt, wird feuchtes Material nur sehr schlecht aufgeschlossen. Darüber hinaus zeigt sich, daß bei 1,5-stündiger Kochdauer mit Schwefelsäure eine 37 %ige H₂SO₄ noch 17 % ungelöst läßt, eine 60 %ige dagegen nur noch 8 % - es war jeweils die gleiche Menge H₂SO₄ eingesetzt - und daß selbst bei der 60 %igen Schwefelsäure eine Verlängerung der Reaktionszeit von 2 auf 10 Std. praktisch keine Erhöhung der gelösten Kontaktmenge ergibt. Wenn auch 17 % Rückstand noch zu viel sind - vor allem im Hinblick auf die restlose Wiedergewinnung von Chrom - so ist doch bemerkenswert, daß man mit einer 37 %igen H₂SO₄ überhaupt so viel in Lösung bringen kann, zumal eine 60 %ige Säure immer noch 8 % ungelöst läßt. Wiggins scheint in dieser Größenordnung - wie auch die nächsten Versuche in der Tabelle zeigen - die maximal erreichbare Ausbeute an aufgeschlossenem Kontakt zu liegen. Der praktisch chromfreie Rückstand - in ihm sind noch ca. 1 % des gesamten ursprünglich vorhandenen Chroms enthalten - stellt anscheinend eine H₂O - Al₂O₃ - SiO₂ -

Verbindung mit wenig CO_2 dar, die überhaupt nur sehr schwer in Lösung zu bringen ist.

Die letzten vier Versuche zeigen Ansätze in 10-fach größerer Menge mit verdünnter Schwefelsäure, die vor allem im Hinblick auf die korrodierenden Eigenschaften einer 60%igen Säure durchgeführt wurden. Von vornherein war es klar, daß entsprechend längere Kochzeiten gewählt werden mußten, um einen befriedigenden Aufschluß zu erzielen. Mit einer 34%igen Säure erreicht man in 14 Std. - wahrscheinlich sogar schon in 10 Std. - einen Aufschluß von 93%, während die 40%ige Säure in dieser Zeit 94% Aufschluß ergibt. Der Unterschied ist also nicht sehr groß und man käme mit einer ca. 35%igen Schwefelsäure sicher aus.

Nachdem die Auflösung des Cr_2O_3 -Rückstandes befriedigend gelungen war, wurde als nächstes Problem die Abtrennung des Eisens (siehe Seite 4) und eines Teiles des Al_2O_3 in Angriff genommen, da sich herausgestellt hatte, daß praktisch die gesamte Kieselsäure, deren Abtrennung vom Cr_2O_3 ja ebenfalls notwendig war (siehe Seite 2), in dem unlöslichen Rückstand des Schwefelsäureaufschlusses zurückblieb und sich somit eine weitere oder besondere Abtrennung erübrigte.

Eine Überprüfung der Möglichkeiten, Chrom in dreiwertiger Form von Eisen in zwei- oder dreiwertiger Form zu trennen, zeigte alsbald, daß praktisch als einzige Lösung die selektive Fällung des dreiwertigen Chroms in Gegenwart von zweiwertigem Eisen bei einem bestimmten pH-Wert übrig blieb. Als Fällungsmittel sollte die bei der Herstellung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ für Apo-Kontakte anfallende alkalische Sodalauge dienen, da in der zu fällenden Lösung das Eisen zunächst in dreiwertiger Form vorliegt, wurde eine Anzahl Versuche durchgeführt, die dem Auffinden des besten Reduktionsmittels dienen sollte. Es stellte sich heraus, daß in vorliegenden Falle Natriumthiosulfat am besten geeignet war, da es vor allem das dreiwertige Eisen rasch und quantitativ reduziert sowie ebenfalls - wie es gelegentlich vorkommt - kleine Mengen Chromat zu dreiwertigem Chrom, es billig ist, leicht zu handhaben und noch verhältnismäßig gut zu beschaffen.

Für wurde die selektive Fällung selbst eingehend studiert. Dabei wurde gefunden, daß bei einem pH-Wert von 4,8 - 4,9 praktisch das gesamte Chrom als Hydroxyd ausfällt, während das zweiwertige Eisen noch weitgehend in Lösung bleibt. Ebenfalls mitausgefällt wird als dreiwertiges Ion natürlich noch das im Chromoxyd restliche Al-Hydroxyd. Legt man den pH-Wert der Fällung tiefer - z.B. auf 4,5 - so bleiben noch nennenswerte Mengen Chrom in Lösung, stellt man den pH-Wert auf über 5 ein, so fällt schon der größte Teil des Eisens mit. Man ist also bezüglich der Fällung an ein verhältnismäßig enges pH-Interwall gebunden, erhält aber ein gut filtrierbares, weitgehend eisenfreies Chromhydroxyd, was sich auch befriedigend vom adsorbierten Alkali durch Waschungen befreien läßt. Als vorteilhaft stellte sich heraus, die Fällung heiß mit heißer Sodalauge vorzunehmen, da in diesem Falle das Chromhydroxyd sich besser filtrieren läßt.

Bezüglich der Entfernung des im Chromhydroxyd noch vorhandenen restlichen $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist folgendes zu sagen: Ein gewisser Prozentsatz an $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist ohne weiteres tragbar und beeinträchtigt in keiner Weise die Aktivität der später damit hergestellten

Arc-Kontakte. Wie hoch der Cr -Gehalt an Al -Nitrat im Chromnitrat maximal sein darf, kann zur Zeit noch nicht gesagt werden, bis zu 25 % Al -Nitrat bezogen auf Chromnitrat können aber als durchaus tragbar angesehen werden. Ist aber im gefällten Chromhydroxyd mehr als der obigen Prozentgehalt an $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthalten würde, so muß eine Auskochen mit NaOH erfolgen. Diese geschieht am besten unmittelbar anschließend an die selektive Fällung, um einer Alterung des gefällten $\text{Al}(\text{OH})_3$ vorzubeugen, was die Löslichkeit in verdünnter Lauge außerordentlich erschweren würde. Diese Alkallauge kann nach dem Abfiltrieren des restlichen $\text{Cr}(\text{OH})_3$ übrigens ohne weiteres wieder in den $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Fällungsprozeß für Arc-Kontakte eingeschaltet werden. Man wählt die Konzentration der Lauge etwa 6 - 10 g/l und nimmt einen der Formel $\text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechenden 4 - 5-fachen Überschuß. Ein kurzes, etwa 10 Minuten langes Aufkochen ist ausreichend, sofortiges anschließendes Filtrieren und 3-malige Waschen mit heißem Wasser zur Entfernung des restlichen Alkali empfiehlt sich.

Das fertige feuchte Chromhydroxyd enthält im allgemeinen 10 - 15 % Cr_2O_3 , der Wassergehalt ist also sehr groß. Was die anschließende Auflösung in konzentrierter Salpetersäure anbelangt, so sei bezüglich der Einzelheiten auf den Bericht über "die Herstellung von Chromnitrat aus Natriumbichromat" vom 11.1.43 verwiesen. Hieraus geht hervor, daß beispielsweise ein feuchtes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit 12 % Cr_2O_3 zweckmäßig in normaler konzentrierter HNO_3 zu lösen ist, da die Anwendung hochkonzentrierter Säure keinerlei Vorteile erbringt, und daß bei der Trocknung unbedingt Temperaturen unter 160° eingehalten werden sollen, da sonst unlösliches $\text{Cr}(\text{OH})_3$ entsteht.

In der nachstehenden Tabelle V ist eine Auswahl von Versuchen aufgeführt, die an Zahlenmaterial alles enthalten, was während der Aufarbeitung überhaupt zahlenmäßig erfaßt wird. Als "Aufschlußsäure" wurde zuletzt nur noch verdünnte Schwefelsäure mit einem H_2SO_4 -Gehalt von 34 - 40 % verwendet. Vor dem Lösen in Schwefelsäure war der Kontakt jeweils 90 Minuten bei 200° getrocknet worden.

Zum Lösen in verdünnter Säure von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wurden ca. 15 - 20 St benötigt. Der unlösliche Rückstand - ca. 0,5 - 1,5 der gesamten Chrommenge enthaltend - kann verworfen werden, da er fast nur aus Al_2O_3 und SiO_2 bestehend, für vorliegende Zwecke kein Interesse mehr besitzt, auch die Gewinnung des restlichen Al_2O_3 viel zu teuer wäre. Vielleicht wäre er als Kontaktträger für Katalysatoren oder sogar als Spaltkontakt - Al_2O_3 und SiO_2 - verwendbar.

Zur Fällung selbst ist alles Nähere bereits im Vorhergehenden gesagt, ca. 8 - 10 % der gesamten Fe_2O_3 -Menge bleiben beim Chromoxyd zurück, während über 85 % im Filtrat enthalten sind, das fortgegeben wird. Der pH-Wert sämtlicher Fällungen liegt bei ca. 4,8, hierbei sind die Cr_2O_3 -Verluste minimal. Die Feststellung der pH-Werte in der zu fällenden Lösung geschah unter Anwendung der bekannten "Lyphan-Streifen". Durch die Laugewaschung zur Entfernung des mit dem Chromhydroxyd niedergeschlagenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ wurde ca. 3/4 des Aluminiums herausgenommen, sodaß sich also - vgl. Tabelle VI - ein Chromhydroxyd mit 85 - 90 % Cr_2O_3 ergibt. Dieser Reinheitsgrad ist im allgemeinen ausreichend, was den etwas hohen Alkaligehalt anbelangt (nach 4-maligen Waschen).

mit einer sehr feuchten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gewichtsmäßig entsprechenden H_2O -Menge) so dürfte er gerade noch tragbar sein, da bei der Kontakttherstellung das Al_2O_3 meistens weniger als 1 % Alkali (Na_2O) enthält und der Fertigkontakt ca. 1,35 % Na_2O besitzen soll. Da sich $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$ im Fertigkontakt wie etwa 82 : 18 verhalten, können rechnungsmäßig der Na_2O -Gehalt des Cr_2O_3 und des Al_2O_3 bezüglich des Kontaktsatzes mit einem Soll Na_2O -Wert von 1,35 Gew. % mit einkalkuliert werden. Liegt allerdings auch der Alkaligehalt des Al_2O_3 über 1 %, so muß das feuchte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ zur Verringerung des Na_2O -Wertes eben noch mehrere Male gewaschen werden. Der Wassergehalt der Fertig-Chromhydroxyde lag im allgemeinen zwischen 85 und 88 %.

Es wurde aber noch eine andere Möglichkeit aufgefunden, den Alkaligehalt rasch zu verringern. Die Tatsache, daß sich das feuchte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit zunehmender Zahl der Waschungen immer schlechter filtrieren läßt und parallel dazu die Alkaliauswaschung immer langsamer verläuft, gab Veranlassung, zu überprüfen, ob sich diese Schwierigkeiten durch eine Behandlung des feuchten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ mit ganz verdünnter Schwefelsäure umgehen lassen würden. Nachdem einige Vorversuche in dieser Hinsicht gute Ergebnisse gezeigt hatten, wurde folgender Versuch durchgeführt: Die beiden feuchten $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Proben V und VI wurden zusammengegeben, der mittlere Alkaligehalt betrug 7,4 % Na_2O bezogen auf Trockensubstanz, das entsprach einer Na_2O -Menge von 2,73 g. Bis hierzu notwendige Menge H_2SO_4 beträgt 4,3 g, daraus würde sich 6,3 g Na_2SO_4 bilden. Der feuchte $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Kuchen wurde nun mit etwas mehr als der theoretischen Menge H_2SO_4 , nämlich 2,8 cem entsprechend 5,2 g, gelöst in 1 cem H_2O 15 Minuten intensiv kalt gerührt. Danach wurde filtriert und die Na_2SO_4 -Menge im Filtrat bestimmt. Gefunden wurden 4,9 g = 78 % der Theorie, Chrom war auch nicht in Spuren im Filtrat enthalten. Dieser Effekt einer einmaligen "Extraktion" entspricht der Abnahme von 2 - 3 Heiß-Wasserwaschungen und dürfte eventuell technisch von erheblicher Bedeutung sein. Der Alkaligehalt des Cr_2O_3 nach dieser H_2SO_4 -Behandlung sank also von 4,4 auf rund 1,1 %, also einen normalen, ohne weiteres tragbaren Wert.

Sämtliche Chromhydroxyde lösten sich - nachdem durch Trocknen bei 140° der Wassergehalt von durchschnittlich 85 - 87 % auf 10 - 25 % verringert worden war - unter Erwärmen in wässriger Salpetersäure ($\text{H}_2\text{O} = 1,51$). Bei Anwendung konzentrierter Salpetersäure war kurzzeitiges Erhitzen zur Vervollständigung der Reaktion notwendig.

Mit einigen der so hergestellten Chromnitratproben wurden, ebenfalls unter Verwendung des bei dem entsprechenden alkalischen Bruchaufschluß anfallenden $\text{Al}(\text{OH})_3$, nachdem dies in bekannter Weise auf Al_2O_3 verarbeitet worden war, Kontakte hergestellt, mit denen sogar einige Neuversuchsreihen durchgeführt wurden, die zum Teil z.Zt. noch laufen. Die Aktivität, die Bilanzausbeute sowie die gesamte Bilanz entsprachen denen der Kontakte aus Bruchmaterial in allen Punkten, wie es ja auch zu erwarten war. Damit dürfte das Problem der Kontaktregenerierung in allen Punkten befriedigend gelöst sein, allerdings - das sei zum Abschluß noch einmal betont - bedürfen die gefundenen Erkennt-

000496

der Untermuerung in einer halotechnischen oder technischen
Verfahrensreihe:

X Bemerkenswert ist, das im Verlauf der Chromitrat- Wiedergewinnung
nur ca. 2 - 3 % analytisch faßbare Verluste an Cr_2O_3 entstehen.

Page/Image
Missing

Page/Image
Missing

Page/Image
Missing

Herren Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Ragemann
Direktor von Abt. Rg
Direktor Dr. Winderbeck
Dr. Gehl
Dipl.-Ing. Spilke
Dr. Felling

000501

B
Betrifft: Versuche zur Herstellung von Chromnitrat aus Natriumbichromat für Chromatisierungskontakte.

Im Rahmen des Chromatisierungsprogrammes ergab sich vor einiger Zeit die Notwendigkeit, zu prüfen, ob und wie weit die Herstellung von Chromnitrat aus Natriumbichromat für die Kontakte der G.L.T.-Anlage bei uns möglich sein würde. Eine kurze Zusammenfassung über die inzwischen abgeschlossenen Versuche wurde bereits vor einiger Zeit gegeben, in dem nachfolgenden Bericht soll auf den Ablauf der Versuche und das endgültige Herstellungsverfahren nochmal ausführlich eingegangen werden.

Vorangeschickt sei noch, daß sämtliche Versuche im Labormaßstabe, d.h. mengenmäßig bis zu 5 l Lösung und 250 g Natriumbichromat, durchgeführt wurden. Die Überprüfung der gefundenen Ergebnisse in einer halbertechnischen oder technischen Apparatur wäre zweckmäßig.

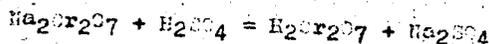
Orientierende Versuche, die den eigentlichen systematischen Untersuchungen vorausgingen, sollten zunächst die Frage des Reduktionsmittels klären. Da eine alkalische Reduktion nicht zur Diskussion stand, wurde ausschließlich die Möglichkeit einer Reduktion in saurer Lösung geprüft. Die Entscheidung über die anzuwendende Säure fiel zu Gunsten der Schwefelsäure aus, als Reduktionsmittel kamen Methanol, H_2S , Natriumthiosulfat und SO_2 zur Anwendung.

Aus Preis-, Beschaffungs- und Zweckmäßigkeitsgründen wurde SO_2 als das geeignetste Reduktionsmittel erkannt, obwohl die übrigen Verbindungen sich ebenfalls als recht brauchbar erwiesen. Auf die Einzelheiten dieser Versuche soll hier nicht näher eingegangen werden, doch sei noch erwähnt, daß die anschließenden ersten Fällungsversuche mit Ammoniak ein gut filtrierbares und vor allem nach wenigen Waschungen praktisch alkalifreies $Cr(OH)_3$ ergaben. Später wurde als Fällungsmittel ausschließlich verdünnte $NaOH$ -Lösung angewandt, da diese als Abfällung bei der $Al(OH)_3$ -Fällung aus Na-Aluminat mit CO_2 billig zur Verfügung steht und ihre Wiederverwendung aus Gründen der möglichst restlosen Materialverwertung besonders in der heutigen Zeit angezeigt ist. Hier traten jedoch im Anfang erhebliche Schwierigkeiten auf, das Soda-gefällte $Cr(OH)_3$ war schlecht filtrierbar und besaß einen hohen Alkaligehalt, der sich nur schwierig durch häufige Waschungen entfernen ließ. Hierauf wird weiter unten noch näher eingegangen werden. Zur Erklärung dieser Tatsache sei darauf hingewiesen, daß natürlich bei der Sodafällung sehr viel Alkali mit "eingeschleppt" wird, wogegen bei der NH_3 -Fällung lediglich das ursprünglich im Natriumbichromat vorhandene Alkali anwesend ist. Die Alkalimengen verhalten sich theoretisch 4 : 1 und da mit etwas Sodaüberschuß gefällt wird, vergrößert sich dieses Verhältnis noch weiter.

Nach Beendigung der ersten Versuche war also folgende Arbeitsrichtung gegeben: Na-Bichromat, SO_2 und Na_2CO_3 . Hiermit wurde der zweite Abschnitt der Untersuchungen begonnen.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob zur Reduktion von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ die theoretische Menge SO_2 ausreichte, wieviel in Lösung blieb und wieviel durch Kondensation oder Absorption bei Anwendung eines Überschusses wiedergewonnen war. Auch war die Frage eines Schwefelsäurezusatzes vor Beginn der Reduktion sowie die Höhe der Reduktionstemperatur zu klären.

Ein Schwefelsäurezusatz erscheint nach den bisherigen Erfahrungen bei der Reduktion nicht notwendig zu sein. Ursprünglich wurde mit einer der Gleichung



entsprechenden Menge Schwefelsäure vor der Reduktion angesetzt. Wie die Erfahrung und Vergleichsversuche zeigten, kann aber darauf verzichtet werden. Nachdem - bei Verzicht auf H_2SO_4 -Zusatz - ca. 30 - 40 % der theoretisch notwendigen Menge SO_2 eingeleitet sind, beginnt die exotherm verlaufende Reaktion unter starker Erwärmung, wenn man die Reduktion bei Raumtemperatur vornimmt. Der Temperaturanstieg erreicht über 70° . Besser und schneller kommt man jedoch zum Ziele, wenn man die Dichromatlösung auf ca. $70 - 80^\circ$ aufheizt. Dann setzt die Reduktion schon nach kurzzeitigem Einleiten von SO_2 unter Ansteigen der Temperatur auf ca. 100° ein. Es hat sich herausgestellt, daß ein rasches Einleiten von SO_2 bei guter Gasverteilung und Absorption - hohes Reaktionsgefäß - günstig ist. Wie bei der Reduktion frei werdende Wärme hilft die Temperatur bei ca. 100° , hierbei verläuft die Reduktion selbst wieder Augenblicklich und die Dauer der Reduktionszeit ist verhältnismäßig kurz. Außerdem ist die Löslichkeit von SO_2 bei 100° in Wasser sehr gering, sodaß die dadurch entstehenden SO_2 -Verluste minimal sind. Zur vollständigen Reduktion sind ca. 13% - 14% der Theorie an SO_2 notwendig, von denen ca. 20 - 30 % durch nachgeschaltete Kondensation oder Absorption zurückgewonnen werden können. In der Praxis dürfte es sich empfehlen, das SO_2 in Kreislauf zu führen, wodurch sich größere Verluste an SO_2 mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vermeiden lassen.

Nachfolgende Angaben beziehen sich auf einen Laboratoriumsversuch: 250 g Dichromat lösen in 1000 H_2O , auf 65° aufheizen und SO_2 einleiten, das etwas aus dem Reaktionsgefäß heraussprudelt, also keine vollständige Absorption bzw. Oxydation eintritt. Die Reaktionstemperatur steigt auf über 85° , die Reduktion ist nach knapp 60 Min. beendet. Bei diesen Versuchen war die Gasverteilung nicht sehr gut, auch die Höhe der Flüssigkeitssäule nicht besonders groß. Nach dem Abkühlen der schwefligen Säure kann sofort anschließend die noch heiße Cr-Sulfatlösung mit verdünnter Sodalauge gefällt werden.

Somit kann das Problem der Reduktion von Natriumdichromat mit SO_2 in wässriger Lösung als geklärt gelten. Die weiteren Versuche gelten der Feststellung der optimalen Fällungsbedingungen zu $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Wie schon erwähnt, wurden mit NH_3 ohne Schwierigkeiten gut filterbare und nur wenig Alkali enthaltende Chrom-Hydroxyde erhalten. Dagegen traten bei der Anwendung von verdünnter Sodalauge als Fällungsmittel die bereits erwähnten Komplikationen auf. Nachdem an einigen Versuchen der Einfluß von überschüssigem SO_2 bei der Fällung mit Alkali studiert und gefunden worden war, daß zweckmäßig möglichst wenig SO_2 bei der Fällung zugeben sein dürfte, ferner, daß dem pH-Wert bei der Fällung entscheidende Bedeutung zukommt.

x zeigt sich

Daß dieses bei der NH_3 -Fällung nicht in Rechnung tritt, liegt vermutlich daran, daß hier immer mit einem NH_3 -Überschuß gefällt wurde, da dieser Überschuß bezüglich des Alkaligehaltes nicht stört. Fällt man aber mit verdünnter Sodaaesung, so tritt die Möglichkeit eines Reptisieren des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ein, auch wurde wiederholt eine geringe Chromitbildung beobachtet und zuletzt wird natürlich das Auswaschen des Alkali deute schwerer, je mehr überschüssige Sodaaesung man anwendet. In der anliegenden Tabelle sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe angegeben, die zur Feststellung der optimalen Fällungsbedingungen mit verdünnter Sodaaesung durchgeführt wurde. Wie ersichtlich, ist die Filtrierbarkeit bei Anwesenheit von überschüssigen Alkali (Vers. 1 - 4) mäßig, ebenso der Alkaligehalt im $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nach der 3. Waschung sehr hoch mit Ausnahme des Versuches 4, bei dem der Alkaliüberschuß aber schon deutlich geringer gegenüber den ersten Versuchen ist. Ein Verkochen der überschüssigen CO_2 wirkt sich günstig aus, sowohl auf Alkaligehalt als auf Filtrierbarkeit. Hierzu sei bemerkt, daß die Reduktionstemperatur bei allen Versuchen knapp 35° betrug und somit noch beträchtliche Mengen an überschüssiger CO_2 in Lösung waren. Hält man die Reduktionstemperatur auf 10° , so fällt das Verkochen natürlich fort. Schließlich sei die wichtige Feststellung gemacht, daß bei einem pH-Wert von ca. 5,0 alles Chromhydroxyd restlos gefällt wird, wobei die Leugemenge wesentlich unterhalb der Theorie liegt - wahrscheinlich infolge teilweiser Hydrolyse des Chromsulfats - eine gute Filtrierbarkeit erreicht wird und der Alkaligehalt schon nach der 3. Waschung innerhalb der Soll-Grenze von 1,3 % liegt. Der H_2O -Gehalt eines solchen Produktes beträgt ca. 88 %.

Hiermit dürften die besten Fällungsbedingungen gegeben sein. Was die Lösung des $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in konzentrierter oder rauchender HNO_3 anbelangt, so muß - um ein Chromnitrat von annähernd der Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten - der H_2O -Gehalt des feuchten Hydroxyds durch Trocknen weitgehend vermindert werden. Hierbei wurde noch die wichtige Beobachtung gemacht, daß eine Trocknungstemperatur von 160° und darüber zu einem in HNO_3 und HCl unlöslichen Hydroxyd führt, also die Trocknung taxilichst zwischen etwa 120° und 150° stattzufinden hat. Auf welchen Wassergehalt man trocknet, hängt natürlich von der zur Verfügung stehenden Salpetersäure ab. Kann bei dem Lösen hochkonzentrierte Salpetersäure von ca. 95 % HNO_3 -Gehalt angewendet werden, so ist nur ein teilweises Trocknen erforderlich. Nimmt man dagegen normale konzentrierte HNO_3 zum Lösen, so muß das Hydroxyd bei annähernd auf die Formel $\text{Cr}(\text{OH})_3$ getrocknet werden, entsprechend einem H_2O -Gehalt von ca. 50 Gew. %. Folgendes Zahlenbeispiel erläutert dies näher:

Tabelle

Siehe Versuch 6 und 7

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

000504

1 000 g $\text{Cr}(\text{OH})_3$ feucht mit 88 % H_2O
erfordern theoretisch 310 g HNO_3 100 %ig

120 g Cr_2O_3

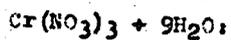
880 g H_2O

310 g HNO_3 100 %ig

430 g 43 g H_2O entstehen nach dem Lösen

43 g "

387 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Diese erfordern zur stöchiometr. Formel



260 g H_2O vorhanden sind 923 g H_2O

Durch Trocknung zu entfernen also:

923 - 260 = 660 g H_2O bei Anwendung von 100 %iger HNO_3 .

Eine ähnliche Rechnung mit gewönl. konz. HNO_3 ergab, daß
1078 - 260 = 820 g H_2O durch Trocknung zu entfernen sind.

000505

Die Verwendung von hochkonzentrierter HNO_3 bringt also keine besonderen Vorteile, da in diesem Falle 660 g H_2O zu verdampfen sind, gegenüber 820 g bei Anwendung von normaler konzentrierter Salpetersäure. Die erhöhten Trocknungskosten im letzten Fall werden durch die verhältnismäßig teure hochkonzentrierte HNO_3 mehr als ausgeglichen.

Die Löslichkeit des feuchten $Cr(OH)_3$ in konzentrierter HNO_3 ist - falls keine Trocknungstemperaturen über 160° angewendet werden - ausgezeichnet, die Reaktion läuft unter Wärmeentwicklung ab, es entsteht eine Schmelze von flüssigem Chromnitrat, die bald kristallisiert. Dieses Produkt bzw. schon die flüssige Schmelze können sofort zur Herstellung von aromatisierungskontakt Verwendung finden.

Handwritten signature

000506

Tabelle

Ausgangsprodukt: 500 g $\text{Hg}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelöst in 5 l dest. H_2O bei $+85^\circ\text{C}$ mit H_2 eine Stunde reduziert.

Aufguss sind wurden pro Versuch 250 cm Ausgangsprodukt od. 25 g $\text{Hg}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bzw. nach der Reduktion 39 g $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zur Fällung angewandte Fällungslösung s. 6 7-13 (toohn. l. 6a). Gewaschen wurde nach der Fällung je drei mal mit 750 cm dest. H_2O 15 Min. lang.

Ausgangsprodukt $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ Leg. 6a. 45%ig	5 g/lr Fällung. Verbrauch ph-wert	5 Cr ₂ im Wasser	5 g/lr n. d. Wasserz. im 3. Fällung des Fäll- bes. anz. ton fench- Trochen- stand	Alko- hol- stand	
1. bei Siedepunkt kalt (+20°C)	1 300	alk.	schlecht	8,5	16,9
2. bei Siedepunkt kochend	90	alk.	besser als 1	7,3	12,4
3. nach 15 Min. Kochzeit	1 100	alk.	gut	10,38	2,54
4. nach 15 Min. Kochzeit	70	alk.	nicht ganz so gut wie 3	1,76	12,5
5. nach 15 Min. Kochzeit	450	4,9	gut	1,27	11,28
6. nach 15 Min. Kochzeit	300	4,8	gut	1,59	16,18
7. nach 15 Min. Kochzeit	350	5,6	gut	1,09	12,10

Wahlg. Kochzeit von 6

Herrn Professor Dr. Martin
Direktor Dr. Hagemann
Direktor von Seboth
Dr. Helling

000507

Betrifft: Aromatisierung der 17-Fraktion des A.K.-Benzins zu Toluol unter Anwendung von alkalisierten Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakten im Auerversuch.

Kurz nach Entdeckung der Tatsache, daß ein geringer Alkalizusatz zu unseren aus 18 % Cr_2O_3 und 82 % Al_2O_3 bestehenden Aromatisierungskontakten vor allem die Kohlenstoffbildung ganz außerordentlich herabzusetzen im Stande ist, wurde mit einigen Kontakten, die auf dieser Grundlage hergestellt worden waren, eine Auerversuchsreihe begonnen, deren wichtigste Zahlenergebnisse in den beigefügten Anlagen enthalten sind. Wenn auch hieraus alles wesentliche schon zu entnehmen ist, so sollen die nachstehenden Ausführungen vor allem zur Ergänzung und Erläuterung der Zahlenangaben dienen.

Die Herstellung der Kontakte erfolgte in der Weise, daß das kalzinierte, aus Natriumaluminat mittels CO_2 -Fällung hergestellte alkalifreie Al_2O_3 mit der entsprechenden Menge Chromnitrat, Alkalinitrat und bei K 429 Mangannitrat unter schwachem Erwärmen und Zugabe von wenig Wasser intensiv gerührt wurde, um eine völlig homogene Paste herzustellen. Diese wurde dann auf eine Platte gegossen, sodaß eine dünne Schicht entstand von ca. 5 - 8 mm Höhe. Nach zweistündigem Trocknen bei ca. $150^\circ - 175^\circ$ wurde innerhalb 90 Minuten in einer Muffel auf 600° aufgeheizt und 90 Minuten bei 600° kalziniert. Nach dem Abkühlen wurden die plattenförmigen Gebilde zerkleinert (auf 1 - 3 mm Korngröße) und vom Staub abgesiebt. Danach war der Kontakt einbaufertig. Eine Formgabe hat bei allen drei Kontakten nicht stattgefunden.

Als Reaktionsöfen wurden unsere bekannten Al-Blocköfen mit automatischer Fördereinrichtung und Gasprobenahme verwendet, die bei einer Länge von 100 cm und Breite von 12 cm drei Bohrungen von je 25 mm l.w. enthalten, welche zur Aufnahme der Reaktionsrohre - aus Pyrexglas - bestimmt sind. Das Kontaktvolumen betrug jeweils 250 ccm, die Heizung geschah in vier Abschnitten elektrisch und durch Widerstände geregelt. Trotz der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiumblockes gelang es, in dem Ofen ein Temperaturgefälle herzustellen und zwar lag die Temperatur oben - die Öfen sind senkrecht montiert - beim Eintritt des Flüssigproduktes am tiefsten und stieg von Abschnitt zu Abschnitt um je 10° . Zum Beispiel betrug der Temperaturverlauf bei einer mittleren Reaktionstemperatur von 450° von oben nach unten 435° , 445° , 455° und 465° . Eine Vorwärmung des Flüssigproduktes vor dem Eintritt in den Ofen erfolgte nicht, sodaß man praktisch den obersten Ofenabschnitt als Vorwärmszone und noch nicht als Reaktionszone ansehen kann. Daher ist die Kontaktbeaufschlagung, die zu 10 Vol.-% bezogen auf 250 ccm Kontakt und somit auf 25 ccm Flüssigeinsatz/Std. festgesetzt wurde wohl besser mit 13,5 % - entsprechend der Vernachlässigung der obersten Heizzone als Reaktionszone - anzusetzen. Nach dem Passieren des Ofens wurde die größere Menge des Flüssigproduktes in einem kleinen luftgekühlten Abscheider kondensiert, das Reaktions-

gas anschließend bei -30° von den letzten Festen des Flüssigproduktes befreit, gemessen und ging, an der im Nebenschluß liegenden automatischen Probenahme vorbei, in die Abgasleitung.

Das Einsetzprodukt bestand bei den meisten Versuchen aus der in der LT-Anlage heraufdestillierten 07-Fraktion des 22-Benzins, siedend zwischen 90 und 99° . Die Dichte lag meistens bei $0,690$, der Olefingehalt um ca. 25 %. Einige Versuche wurden auch mit anderen Produkten, wie beispielsweise die der 07-Fraktion eines rumänischen Benzins gefahren. Leider kam am Schluß des Betriebsjahres längere Zeit, ca. 4 - 5 Wochen, eine 07-Fraktion zum Einsatz, die etwa 10 Vol. % eines hochsiedenden Rückstandes enthielt. In der Aromatisierung machte sich dieses durch gesteigerte Kohlenstoff- und Crackgasbildung und demgemäß verringerte Flüssigausbauten bemerkbar. Es damit eine Sauerschädigung verbunden war, sei dahingestellt, nach dem Rückgang auf das frühere Einsetzprodukt lag der Kohlenstoffwert wieder völlig normal, es blieb dagegen die etwas erhöhte Crackgasbildung, die eventuell aber auch auf eine normale Kontaktalterung zurückgeführt werden kann.

Die Reaktionsdauer betrug stets 60 Minuten, danach war 5 Minuten Stillstand, anschließend wurde 5 Minuten Stickstoff geblasen - Strömungsgeschwindigkeit 90 l/Std. - 25 Minuten mit Luft - 90 l/Std. - regeneriert, wieder 5 Minuten Stickstoff geblasen und zuletzt 5 Minuten mit Wasserstoff - 60 l/Std. - reduziert. Somit dauerte die Regenerierung insgesamt 45 Minuten und die Reaktions- zur Regenerierzeit betrug $1,33 : 1$.

Wie aus den Anlagen zu erschen ist, haben Leuerkontakte innerhalb eines Jahres gegen $3\ 600$ reine Reaktionsstunden durchgehalten. Daß es nicht mehr sind, findet seine Erklärung in den häufigen Ausfällen der Sonntageschicht, den wiederholten Stillständen infolge von Bombenangriffen, Betriebsstörungen u.ä. Auch ist nach ca. $3\ 000$ Std. der dritte Heizabschnitt von oben durchgebrannt, sodaß der Temperaturverlauf seitdem nicht mehr so exakt ist, wie oben angegeben, da der defekte Abschnitt jetzt von den Naßbarabschnitten mit beheizt wird. Auf eine Reparatur wurde absichtlich verzichtet. Bei dem notwendigen us- und Iedereinbau des Kontaktes können eventuell Verluste entstehen, da beobachtet wurde, daß die Buranglasrohre bei langen Betriebszeiten über 450° die Neigung besitzen, etwas zu erweichen und damit in den Bohrung des Al-Blockofens fest anzuliegen, was beim Ausbau der Buranrohre stets zur Zerstörung der Rohre führt. Andererseits sind durch diese wiederholten Zwischenfälle die Kontakte auf ihre Leistungsfähigkeit gegenüber Abkühlung, Stillstand während der Reaktion sowie Regenerierung bzw. praktisch allen überhaupt vorhandenen betrieblichen Schwierigkeiten - abgesehen natürlich von einer Überhitzung - geprüft worden und man kann sagen, daß alle diese Vorkommnisse praktisch kaum einen Einfluß auf die Kontaktaktivität ausgeübt haben.

Ein Vergleich der beiden Kontakte 426 und 427 - die völlig identisch sind bis auf den Na_2O - bzw. K_2O -Zusatz, wobei aber $0,85$ % Na_2O stöchiometrisch $1,27$ % K_2O entsprechen - zeigt, daß die Aktivität, ausgedrückt im mittleren Aromatengehalt, praktisch gleich ist: 41 % gegen 42 % Aromaten. An dieser Stelle sei erwähnt, daß bei Beginn dieser Versuche ein Soll-Aromatengehalt von $40 - 45$ Vol. % im Flüssigprodukt festgelegt wurde. Auch die Indgasmenge und die Indgaszusammensetzung sind völlig identisch, die Rilanz ergibt im Mittel von 54 Versuchsperioden weitgehende Berein-

stimmung. Der Kohlenstoff ist mit 1,3 bzw. 1,4 % sehr günstig. Es sind dies übrigens auch die Werte, die zur Zeit - ca. 14 Tage nach Abschluß der Jahresbilanz - noch in den Zellen erhalten werden. Unterschiedlich sind lediglich die Toluolanteile, die pro Kilogramm Kontakt und Jahr erhalten wurden, und zwar liegt K 427 trotz etwas höheren Aromatengehaltes und etwas längerer Laufzeit deutlich tiefer. Es hat dies seinen Grund vor allem in dem höheren Schüttgewicht von K 427, bei dem 250 ccm 128 g erfordern gegen 120 g bei K 426, aber auch die unausgewiesenen Verluste, die bei K 427 13,5 % gegen 8,6 % bei K 426 betragen, und die fast ausschließlich an Flüssigprodukt darzustellen, haben zur Folge, daß die Jahres-Toluolanteile bei K 427 erheblich geringer ist.

Von diesen beiden Kontakten unterscheidet sich K 429, der in Vergleich zu K 426 noch 1,3 % MnO₂-Zusatz enthält, erheblich. Der Durchschnittsaromatengehalt liegt mit 46,6 % über 10 %, bezogen auf die Aromatensubstanz, höher als bei den vorherigen Kontakten, die Indgasszusammensetzung ist ebenfalls etwas besser und die Flüssigsubstanz weist bilanzmäßig ca. 1 Gew. % mehr aus. Da das Schüttgewicht von K 429 den kleinsten Wert besitzt, so kommt dieser Kontakt bei Berücksichtigung der längsten Laufzeit sowie des hohen Aromatengehaltes von 46,4 % und trotz der 10 Gew. % unausgewiesenen Verluste auf die hohe Toluolanteile von 243 kg pro Jahr bezogen auf 1 kg Kontakt. Der Kohlenstoffwert von 1,1 Gew. % ist deutlich geringer als bei den anderen Kontakten und liegt zur Zeit ebenfalls nur knapp über 1 %, also außerordentlich günstig. Dieser Kontakt stellt nach den bisherigen Erfahrungen ein Optimum an Lebensdauer, Kohlenstoffbildung und Kontaktaktivität dar. Es ist noch zu bemerken, daß die Reaktionstemperatur seit über 2 000 Std. praktisch konstant ist, die Kontakte befinden sich von der 600. Std. ab im gleichen Ofen.

Das zweite Jahr dieser Dauerversuchsreihe hat seit etwa vierzehn Tagen begonnen und es ist nach einem Rückblick auf das verfllossene Betriebsjahr durchaus möglich, daß die obigen drei Kontakte auch das zweite Jahr noch durchhalten werden.

000510

Dauerversuch mit Kontakt N: 426.

(Kont. Zus. Setzung: 81.5% Al_2O_3 , 17.6% Cr_2O_3 , 0.85% Na_2O .)

Jahresbilanz,

Zusammengestellt aus 54 Versuchsperioden mit je 67 Reakt. Std.
= 67 Zeitstunden durchschnittlich, bezw 3678 Ges. Stunden.

Mittlerer Temp. Durchschnitt: 456 °C.

Aromatengehalt — " — 40.8 %.

Einsatz (C_7, a_{10} 0,690-0,692)

a.) auf 120 g Kont.
bezogen:

625 kg

b.) auf 1 kg Kont.
bezogen.

527,0 kg

10% Belastg.

Ausbeute:

a.)

Flüssigprod. 52,2 kg

Crackgas 2,0 "

H₂ 2,1 "

C-Verlust 0,8 "

57,1 "

Verlust 5,4 kg

unausgewiesen 8,6 %

b.)

434,8 kg

17,3 "

17,4 "

6,3 "

475,8 kg

Verl. 45,2 "

inausgew. 8,6 %

c.) ohne unausgewiesene
Verluste:

91.4 Gew. %

3.6 "

3.7 "

1.3 "

Endgas 25459 n. liter.

Zusammensetzung
des Endgases:

C₃H₆ 0.22 Vol. %

C₂H₄ 0.52 "

H₂ 94.20 "

C_nH_{2n+2} 5.06 "

Toluolmenge: 219.0 kg bezogen auf
7 kg Kont.

72

000511

Dauerversuch mit Kontakt N: 427.(Kont. Zus. Setzung: 81.1% Al_2O_3 , 17.6% Cr_2O_3 , 1.27% K_2O .)Jahresbilanz.Zusammengestellt aus 54 Versuchsperioden mit je 68 Reakt.-Std.
= 68 Zeitstunden durchschnittlich, bzw. 3672 Ges. Stunden.

Mittlerer Temp. Durchschnitt: 456 °C.

Chromatengehalt — " — 42 %

Einsatz: (C_7 , a_{20} 9690-9692)a.) auf 128 g Kont.
bezogen:

633 kg

b.) auf 1 kg Kont.
bezogen.

496,5 kg

10% Belastg.

Ausbeute:

a.)	b.)	c.) ohne unausgewiesene Verluste:	Gew. %
Flüssigprod. 50.0 kg	392,0 kg	91.2	"
Crackgas 1.9 "	14,6 "	3.4	"
H ₂ 2.2 "	17,1 "	4.0	"
C-Verlust 0.8 "	6.1 "	1.4	"
Verlust: 54.9 "	430.3 "		
Verlust: 8.4 %	Verlust 66.2 %		
unausgewiesen 13.3 %	unausg. 13.3 %		

Endgas 24814 n. liter.Zusammensetzung
des Endgases:

C_3H_6	0.20	Vol. %
C_2H_4	0.40	"
H ₂	94.62	"
C_nH_{2n+2}	4.78	"

Toluolmenge: 190 kg bezogen auf
1 kg Kont.H₂

000512

Dauerversuch mit Kontakt N: 429(Kont. Zus. Setzung: 80.3% Al_2O_3 , 17.6% Cr_2O_3 , 0.8% Na_2O , 1.3% MnO)JahresbilanzZusammengestellt aus 52 Versuchsperioden mit je 73 Reakt. Std.
= 73 Zeitstunden durchschnittlich, bzw. 3780 Ges. Stunden.Mittlerer Temp. Durchschnitt: 458 °C
Oromatengehalt — " — 46.4 %Einsatz (C_7 , d_{20} 0.690-0.692)a.) auf 173 g Kont.
bezogen:
64.8 kgb.) auf 1 kg Kont.
bezogen:
576.5 kg

10% Belastg.

Ausbeute:a.)
Flüssigprod. 53.8 kg
Crackgas 1.6 "
H₂ 2.3 "
C-Verlust 0.6 "
58.0 "
Verlust: 6.8 "
unausgewiesen 10.0 %b.)
478.0 kg
14.6 "
20.0 "
5.8 "
518.4 "
Verlust 58.1 "
unausg. 10.0 %c.) ohne unausgewiesene
Verluste:
92.2 Gew. %
2.8 "
3.9 "
1.1 "Endgas 27076 n. liter.Zusammensetzung
des Endgases:C₃H₆ 0.22 Vol. %
C₂H₄ 0.32 "
H₂ 95.51 "
C_nH_{2n+2} 3.95 "Toluolmenge: 243.0 kg, bezogen auf
1 kg Kont.H₂

000514

Betrifft: Glasdestillation für die Toluol-Grasolage 462 Nm.

Die aus der Niederschrift der Besprechung vom 18.6.43 mit den Vertretern der Masag hervorgeht, liegen die Hauptbedenken gegen den direkt auf Reinprodukte eingestellten, kontinuierlichen Destillationsbetrieb im wesentlichen auf mechanischem Gebiet. Die Kaufleute (hier steht die Masag nicht allein, denn frühere Verhandlungen mit Koppers ergaben genau das gleiche Bild) stehen auf dem Standpunkt, daß, solange die Spezialfirmen für Regler und Meßinstrumente ihnen nichts Neues liefern, sie ihre alten unzuverlässigen Anlagen weiter bauen müssen; dazu verlockt auch der höhere Gewinn aus dem größeren Lieferungsumfang und das kleinere Risiko.

Will der Leidtragende dieses Zustandes, der Bauherr, hier Abhilfe schaffen, so bleiben ihm zwei Wege. Entweder muß er durch Einziehen von Konkurrenzfirmen das Interesse am Fortschritt bei den Kaufleuten heben und eine leistungsfähige Firma für die vollverantwortliche Übernahme neuer Baugesamkeiten gewinnen suchen, oder er muß selber ein gewisses Risiko übernehmen, sich auf die Bestellung von marktgemäßen Einzelapparaten beschränken und die Sonderanordnungen selbst ausbilden und erproben. Fast alle Firmen der chemischen Großindustrie sind gezwungen worden, den letzteren Weg zu gehen, und es scheint so, daß auch die rückständige deutsche Destillationstechnik nur auf diesem Wege zu fördern ist.

Ein aktuelles Beispiel sei zur Veranschaulichung gegeben, daß die zu lösenden Aufgaben für eine automatische Regelung keine unüberwindlichen Schwierigkeiten bieten, sondern oft in verblüffend einfacher Weise zu lösen sind.

Es sei die Aufgabe gestellt, nachstehendes Gemisch von Kohlenwasserstoffen, Toluol 45 - 50 %, Heptan 48 - 52 %, Hexan, Pentan usw. 2 - 4 %, das in den gegebenen Grenzen in seiner Zusammensetzung dauernd schwanken kann, in drei Fraktionen zu zerlegen, die nachstehenden Anforderungen genügen: Die Toluolfraktion soll höchstens 0,2 % Heptan enthalten; die Heptanfraktion darf 1 - 2 % Toluol und etwa 1 % leichter siedendes einschließen, und die Hexanfraktion, die zur Befreiung von 7-Kohlenwasserstoffen ins Kohlenbin zurückgeführt wird, soll möglichst wenig von diesem Bestandteil enthalten.

Die beigelegten Skizzen Blatt 1 und 2 zeigen die für die Glasdestillation und für den kontinuierlichen Betrieb in Frage kommenden Anordnungen. Die eingezeichneten Kurven deuten die von Boden zu Boden sich ändernde Zusammensetzung der Flüssigkeit in den Destillierkolonnen an (bei Fig. 2 ist der stetig verlaufende Betrieb, bei Fig. 1 für den Anfang der Heptandestillation).

Bei der Glasdestillation genügt (wenn man von den Vorrichtungen zur Gleichhaltung der Dampf- und Kühlwasserszufuhr absieht) ein Regler K. Derselbe erhält seinen Impuls durch ein an Kolonnenkopf angebrachtes Thermometer t_1 und steuert den Ablauf des fertigen Destillates und damit das Verhältnis von Fertigprodukt zu Rücklauf. — In diesem Regler werden sehr hohe Anforderungen gestellt. Correntspricht der Beimischung von 1 % Toluol zum

Heptan eine Siedepunkterhöhung von nur $0,3^{\circ}$ auf eine solche muß der Regler schon ansprechen. Beachtet man weiter, daß eine Druckänderung von nur 1 mm Hg die Siedetemperatur um $0,25^{\circ}$ beeinflusst, so erkennt man, daß der Temperaturfühler nur mit einer äußerst empfindlichen Druckkompensation arbeiten kann. Auch das Presselorgan stellt sehr hohe Anforderungen an die konstruktive Durchbildung. Zur Erzielung der gewünschten Produkte muß das Rücklaufverhältnis von $1:10$ bis $1:50$ variiert werden. Das bedeutet, daß das Regelorgan feinstufig für Mengen abgestellt werden muß, die zwischen $1:5$ schwanken.

Der kontinuierliche Betrieb erfordert neben den bekannten Einrichtungen zur Konstanthaltung der Dampf-, Wasser- und Schmelzaufzuführung zwei Regelorgane. Das eine R_1 (Abb. 2) erhält seinen Impuls wieder durch ein Thermometer am Kopf der Kolonne und steuert den Ablauf der 1. Fraktion ($05, 06$). Die Anforderungen an diesen Regler sind aber so gering, daß hier ein weiteres ein marktübliches Instrument verwendet werden kann. Das Presselorgan des Reglers braucht nur einen Bereich von $1:2$ abzuregulieren, und es genügt, wenn der Temperaturfühler bei $1 - 2^{\circ}$ Temperaturänderungen anspricht. Auch der 2. Regler R_2 lassen sich sehr einfache Verhältnisse schaffen, welche die Verwendung einer marktüblichen Ausführung gestatten. Wie in Abb. 2 gezeigte Anordnung geht auf folgende Überlegung zurück: Bei einem gewählten Rücklaufverhältnis ändert sich bei der Destillation die Zusammensetzung der Flüssigkeit von Boden zu Boden durchaus gesetzmäßig. Die gezeichnete Kurve K ist daher in ihrer Form durch dieses festgelegt. Veränderlich ist dagegen (und bei s hart schneidenden Kolonnen in sehr empfindlicher Weise) die Lage dieser Kurve, die sich schon bei geringen Änderungen der Dampfmenge und der Zusammensetzung und der Menge des zu laufenden Schmelzproduktes erheblich nach unten oder oben verschieben kann. Jeder Lageänderung entspricht nun eine Verschlechterung des Boden- oder Kopfproduktes. Ein Blick auf Abb. 2 zeigt, daß ein bei 10° angebrachtes Thermometer in viel höherem Maße auf eine Änderung der Betriebsverhältnisse ansprechen muß, als ein am Boden bei 60° befindliches. Es entspricht einer Verschiebung der Destillationskurve um einen Boden bei s eine Temperaturänderung von $1,5^{\circ}$, bei t dagegen einer solchen von nur $0,15^{\circ}$. Ein zur Temperaturmessung benutztes Thermoelement liefert nun bekanntlich eine Spannung, die durch die Temperatur der "warmen" und der "kalten" Stütze bedingt ist. Legt man die erstere nach t , die andere nach s , so führt jede Verschiebung der Destillationskurve nach oben oder unten zu einer Spannungsänderung des Thermoelementes, die in bekannter Weise als Reglerimpuls verwertet werden kann. Bei konstant gehaltener Dampfzufuhr zur Kolonne bedarf diese Differenzmessung weder einer Nullkorrektur noch einer Druckkompensation, wie ist also mit dem käuflichen Temperaturregler so auszuführen, daß man die kalte Stütze aus dem Reaktor herausnimmt und bei s in der Kolonne installiert; eine Arbeit, die jeder Elektriker im Betrieb ausführen kann. Es oben gezeigt, genügt wieder eine empfindlichkeit des Temperaturfühlers von $1 - 2^{\circ}$ vollkommen für die schärfste Einstellung der Kolonne. Der Temperaturfühler steuert ein Presselorgan, welches den Ablauf der fertigen Heptanfraktion regelt (R_2). Der Regelbereich ist wieder sehr eng begrenzt und entspricht etwa dem sehr günstigen Verhältnis von $1:1,2$.

Mit diesen einfachen Mitteln erzielte Regelung ergibt gleichzeitig den wirtschaftlichsten Betrieb. Das bei dieser Art der

000516

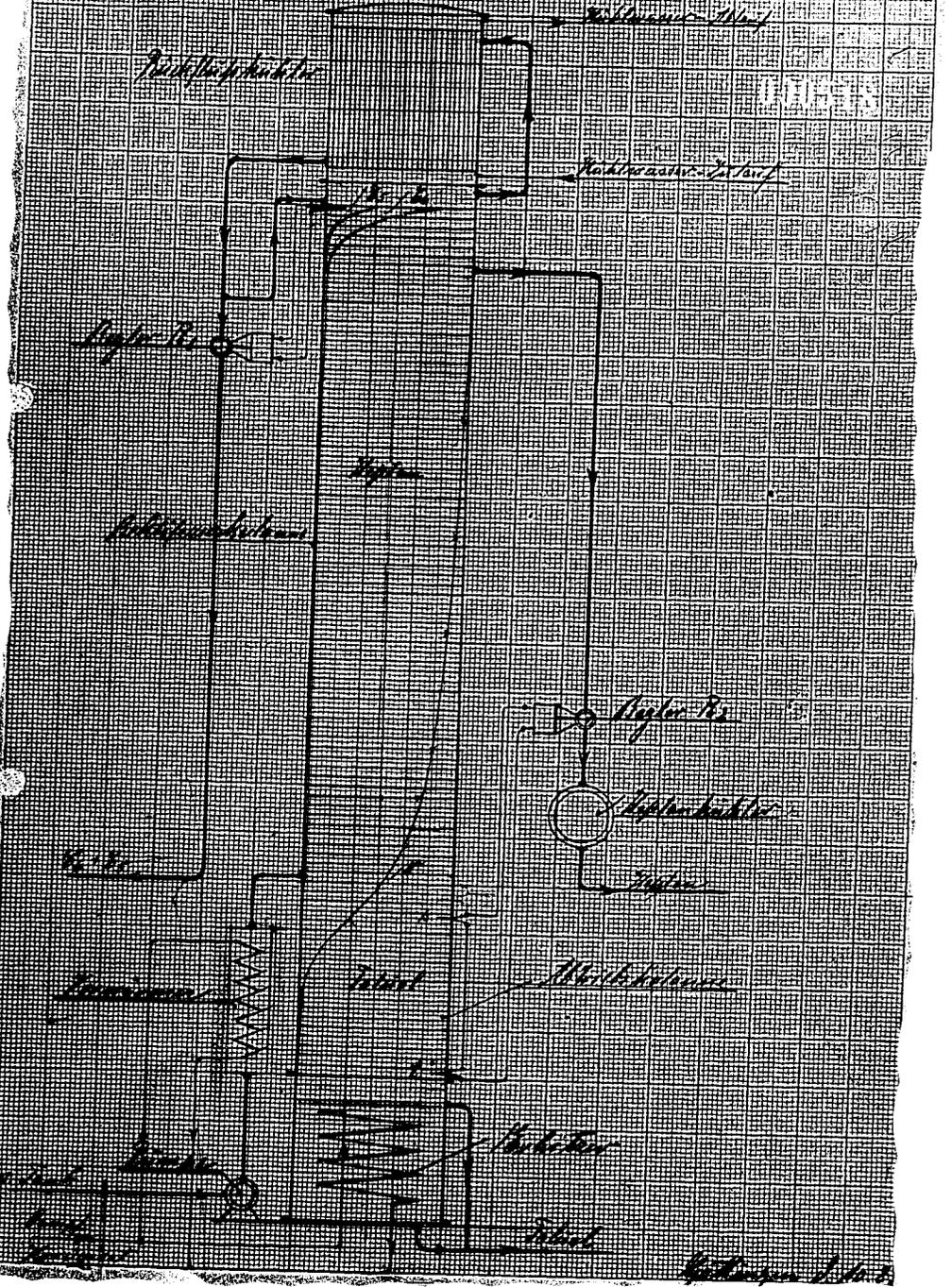
1000-11
1000-11
1000-11

Regelung fest eingestellte Umlaufverhältnis ist für jede Zusammensetzung des Produktes gleich günstig. Erden im Laufe der Zeit höhere oder geringere Anforderungen an die Produkte gestellt, so genügt eine einfache Verringerung der Drehzahl des Hochproduktlaufes, um auch für diese Anforderungen das Maximum an Leistung und Wirtschaftlichkeit aus der vorhandenen Anlage herauszuholen.

Diese Ausführungen zeigen, daß die in der Besprechung vom 17.6.43 seitens der Firma geäußerten Bedenken zunächst alle das hier gewählte Beispiel der Toluol-Heptan-Extraktion betreffen sind. Nicht der kontinuierliche Betrieb stellt an der Anlage besondere Anforderungen, sondern gerade der in dieser Hinsicht angeblich anspruchslosere Klappenbetrieb mit den geringen Temperaturimpulsen und dem weiten Regelbereich für das Umschalten. Hinzu kommt, daß im Gegensatz zum stetigen Betrieb der Klappen-destillations-Regler in kurzen Betriebsintervallen vor Hand für jede neue Fraktion frisch eingestellt werden muß.

Prof. Helting

Abb. 1. Kontinuierliche Trennung von Ethyl-Äther - Wasser



Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtten

Oberhausen-Holtten, den 1. April 1943

Herrn Professor Dr. M a r t i n
Herrn Direktor Dr. H a g e m a n n
Herrn Direktor-v o n A s b o t h
Herrn Dipl.-Ing. S p i s k e

000519

In der Anlage überreichen wir Ihnen einen Bericht über
die Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von Chromnitrat
aus Natriumbichromat.

J. Stamm

Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von
Chromnitrat aus Natriumbichromat.

Wie im Rahmen der Tokanfrage gedante Eigenherstellung von Chromnitrat aus Natriumbichromat kann bezüglich der Versuche im Labormaßstab als abgeschlossen gelten. Näheres soll auf die Ergebnisse näher eingegangen werden.

Zunächst war festzustellen welches Reduktionsmittel für die Reduktion des Natriumbichromat am geeignetsten sein würde. Da praktisch nur eine Reduktion in saurer wässriger Lösung in Frage kam, wurde Methanol, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Natriumthiosulfat in die engere Wahl gezogen. Abgesehen von dem letzteren ergaben die übrigen angewandten Verbindungen eine ungeliebte und glatte Reduktion des 6-wertigen zu 3-wertigen Chrom, wobei in allen Fällen in schwefelsaurer Lösung gearbeitet wurde. Die Entscheidung schliesslich zu Gunsten von schwefliger Säure ausfiel, so geschah dies wegen seiner verhältnismässig leichten Beschaffbarkeit, sowie aus technischen Gründen. Ohne auf die Vielzahl der durchgeführten Versuche näher einzugehen, sei zunächst kurz eine Reduktion im Labormaßstab angegeben, die die z. B. optimale Verhältnisse darstellt.

500 g. Natriumbichromat werden in 2 l destilliertem Wasser gelöst. Man leitet darauf einen kräftigen trocknenförmiger schwefliger Säure ein, wobei die Temperatur in der Reaktionslösung auf über 80° ansteigt. Sowohl auch Versuche durchgeführt, durch Zugabe von 90 cm³ konzentrierter Schwefelsäure, d. h. der für 1 Mol Natriumsulfat stöchiometrisch notwendigen Menge eine Verkürzung der Reduktionsdauer zu erreichen. Doch konnte ein besonderer Effekt nicht festgestellt werden, so dass wir z. B. ohne Schwefelsäurezusatz arbeiten. Nach ca. 60 Minuten ist die vollständige Umsetzung zu 3-wertigen Chrom beendet.

Im Anschluss an diese Reduktionsversuche wurden die ersten Fällungsversuche mit Ammoniak durchgeführt. Da die später zwecks Vermeidung der bei der Aluminiumoxydfällung im Filtern bedingte von der Ammoniakfällung wieder abgekommen sind, seien hier kurz die von uns festgestellten optischen Fällungsbedingungen bei Verwendung von Ammoniak angegeben.

Zu der bereits reduzierten Chromsulfatlösung wird 25%-iges Ammoniak unter lebhaftem Rühren so lange zugegeben, bis die Lösung gegen Lackmus alkalisch reagiert. Eine Verdünnung der Chromsulfatlösung vor der Ammoniakfällung ist nicht notwendig, zumal die verhältnismässig konzentrierte Lösung beim Versetzen mit Ammoniak ein gut filtrierbares Produkt liefert. Man Kocht noch einige Minuten auf und filtriert unmittelbar heiß ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 4 l dest. Wasser zur Entfernung von überschüssigem Ammoniak ausgewaschen.

000521

- 2 -

Das gefällte Chromhydroxyd lässt sich gut filtrieren und enthält nach der dritten Wäsche und sorgfältigen Abpressen auf dem Filter ungefähr 20 Gew.-% Trockensubstanz (r_{20}).

Der Alkaligehalt beträgt bei einem wässrigen Produkt ungefähr 0,3-0,6% bezogen auf den Rückstand. Das feuchte Chromhydroxyd löst sich unter Rühren leicht in rauchender Salpetersäure von spez. Gewicht 1,50.

Die Versuche anstatt von Ammoniak eine 2-ige Lösung zur Fällung des Chromhydroxyds zu verwenden, zeigten zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Unter anderem war das Produkt schlechter filtrierbar, der Alkaligehalt nach der Fällung mit anschließender Wäsche bedeutend höher als bei der Ammoniakfällung, was allerdings auch zu erwarten war. Aber das Alkali lässt sich nur schwer schleudern und lässt sich durch Wäsche mit dest. Wasser entfernen. Es gelang jedoch auch hier schließlich zum Ziele zu kommen. Die Konzentration von 6% Magnesium entspricht derjenigen die bei der Aluminiumfällung mit r_{20} zu erwarten ist. Auf die Fällung der zahlreichen Versuche, die zu diesem Zwecke angestellt wurden, soll hier verzichtet werden, nachstehend seien lediglich die günstigsten optimalen Fällungsbedingungen angegeben.

Nach Beendigung der Reduktion mit schwefeliger Säure wird der gesamte Ansatz von 500 g. Natriumbichromat in 2500 ccm 15 Minuten zum Sieden erhitzt, um das überschüssige SO_2 auszutreiben. Danach fällt man durch Zugabe von ca. 300 ccm heissem 10% Lösung selektiv bis zu einem pH-Wert von 5,0 in der Reaktionslösung. Unter diesen Bedingungen fällt ein gut filtrierbares Chromhydroxyd quantitativ aus. Auch das vorhandene Alkali lässt sich verhältnismäßig gut entfernen, noch einmaliges Waschen mit je 5 l. heissem Wasser erhält man ein Produkt mit 10-15% Trockensubstanz (r_{20}) und einem Alkaligehalt von 0,8 - 1,2%. Das feuchte Chromhydroxyd ist ebenfalls leicht löslich in rauchender Salpetersäure von der Dichte 1,5.