

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM  
12. SEPTEMBER 1938

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 664817

KLASSE 12g GRUPPE 401

I 30506 IVb/12g

Tag der Bekanntmachung über die Erteilung des Patents: 18. August 1938

3655

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Frankfurt, Main \*)

Verfahren zur Herstellung harter, poröser, adsorptiv oder katalytisch wirkender,  
körniger oder geformter Massen

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. März 1927 ab

Es wurde gefunden, daß man poröse, insbesondere adsorptiv oder katalytisch wirkende, körnige oder geformte Massen für die verschiedensten Zwecke herstellen kann, wenn man  
5 Gallerten oder Niederschläge, die praktisch frei von Kieselsäure sind, oder deren Gemische, gegebenenfalls nach teilweiser Entfernung von Flüssigkeit, z. B. durch Abpressen oder Schleudern, in Gegenwart von so viel Flüssigkeit einer  
10 starken mechanischen Behandlung, wie Mahlen, Walzen, Schlagen, Kneten oder Stoßen u. dgl., unterwirft, daß eine homogene dünne Paste entsteht, und diese gegebenenfalls nach vorherigem  
15 notwendiger Dauer der mechanischen Behandlung ist abhängig von der Beschaffenheit des zu verarbeitenden Produktes. So erfordert z. B. eine gallertige, schleimige Masse eine erheblich geringere Behandlungsdauer als eine sandige  
20 Substanz, z. B. ein körniger Niederschlag. In allen Fällen muß aber die mechanische Behandlung so lange erfolgen, bis eine homogene Paste entstanden ist, wobei unter homogener Paste eine beim Betrachten mit bloßem Auge vollständig einheitlich erscheinende Masse verstanden wird.

Die mechanische Behandlung wird zweckmäßig in einer Kugel-, Kolloid- oder Kekmühle vorgenommen und der Flüssigkeitsgehalt am  
30 besten so reguliert, daß, nachdem durch mecha-

nische Behandlung weitgehende Homogenisierung eingetreten ist, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Peptisatoren, eine dünne Paste entsteht, die man möglichst schonend trocknet. Man kann dabei auch ganz unter Ausschluß von  
35 Wasser arbeiten, wobei man dieses zweckmäßig vor der Behandlung aus den zu behandelnden Hydraten, Oxyden, Carbonaten oder sonstigen Stoffen durch nicht wäßrige Flüssigkeiten verdrängt. Die mechanische Behandlung kann  
40 auch in der Weise erfolgen, daß die feuchte Masse, die am besten zuvor gewaschen wurde, in an sich bekannter Weise mit großer Geschwindigkeit, zweckmäßig unter Zuhilfenahme von Gasen oder Dämpfen, unter höherem Druck  
45 durch ein oder mehrere Rohre von geringer lichter Weite geschickt wird, wobei die Geschwindigkeit des bewegten Gutes, die bis zu  
50 50 m/s und mehr betragen kann, zwecks weitgehender Homogenisierung der Masse durch Änderung des Preßdruckes oder der Rohrquerschnitte abwechselnd erniedrigt und erhöht werden kann. Auf die mechanische Behandlung läßt man zweckmäßig ein Pressen erfolgen, wobei  
55 der anzuwendende Druck um so geringer sein kann, je homogener die Paste ist. Nach dem Trocknen der zweckmäßig durch Einbringen in mit geeigneten, etwa würfelförmigen Fächern versehene Bleche geformten homogenen Paste hinterbleiben harte Formlinge oder Körner von  
60

\*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Fritz Stöwener in Ludwigshafen, Rhein.

hoher Druckfestigkeit. Man kann der Paste z. B. durch Gießen oder Pressen jede beliebige Form, z. B. solche von Kugeln, Prismen, Platten, Zylindern, von Nutschen, Füllkörpern, wie Raschigringen u. dgl. oder von hohlen oder massiven Kontaktkörpern usw. geben; man kann ferner die Formlinge innerhalb oder auf einer porösen oder perforierten Schutzhülle, z. B. einer Porzellansiebplatte, einer Nutsche, eines Drahtnetzes oder eines Drahtgeflechtes oder innerhalb eines Metallrohres, herstellen bzw. die Masse im Innern mit einem Gerüst versteifen. Unter Umständen lassen sich so nicht nur harte, körnige, sondern auch poröse Adsorbentien, z. B. für Dämpfe aus an Dampf weitgehend gesättigten Gas-Dampf-Gemischen auch dann erhalten, wenn dem pulverigen Produkt an sich keine Adsorptionskraft zukommt, da je nach dem Grade der Homogenisierung und der Geschwindigkeit des Trocknens gröbere oder feinere Poren entstehen können.

Es ist zwar schon bekannt, Kieselsäuregallerten, die durch Abpressen weitgehend von ihrem Flüssigkeitsgehalt befreit sind, oder andere gallertartige Materialien in feuchtem Zustande zwecks Herstellung von Adsorptionsstoffen zu vermahlen oder einer anderen mechanischen Behandlung zu unterwerfen und dann zu trocknen. Bei diesem Verfahren hat man aber keine dünnen, homogenen Pasten wie beim vorliegenden Verfahren hergestellt und daher keine harten, körnigen Produkte, sondern z. B. feinpulverige, voluminöse Massen gewonnen. Nur wenn man so viel Wasser verwendet, daß eine dünne, homogene Paste entstehen kann, und diese so lange vermahlt, daß die Paste eine homogene Beschaffenheit besitzt, erhält man harte und körnige Massen.

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, durch Umsetzung von Alkalisilikatlösungen mit Säure erhaltene Gallerten hohen Drucken auszusetzen, wobei der größte Teil des Wassers entfernt wird, und dann zu trocknen. Ferner ist in der Literatur ein Verfahren zur Herstellung von Kieselsäuregel beschrieben, bei dem man den Wassergehalt des Gels bis auf ungefähr 90% entfernt, das Gut formt und dann trocknet. Bei diesen Verfahren findet weder eine mechanische Behandlung statt, noch werden dünne Pasten erzeugt.

Die Verfahren gemäß den älteren Patenten 604 451 und 617 593 werden hier nicht beansprucht. Bei diesen älteren Verfahren wird die mechanische Behandlung mit einem Gemisch vorgenommen, das aus irreversiblen Kolloiden II. Art und Zusatzstoffen besteht, welche letztere entweder der mechanisch zu behandelnden Masse oder, falls diese durch Erstarrenlassen eines Sols gewonnen ist, dem Sol zugesetzt sind. Im Gegensatz hierzu werden gemäß vorliegendem Verfahren entweder Gallerten oder Niederschläge,

die keine Kolloide oder solche reversibler Art darstellen, der mechanischen Behandlung unterworfen, oder es werden im Falle der Verarbeitung irreversibler Kolloide II. Art diese ohne Zusätze oder unter Mitwirkung von Peptisationsmitteln mechanisch behandelt.

#### Beispiel 1

Zu einer 60 bis 80° warmen wäßrigen Lösung von Nickelsulfat und Magnesiumchlorid läßt man unter gutem Rühren eine auf die gleiche Temperatur erwärmte Sodaaflösung laufen, wobei ein Niederschlag der Carbonate bzw. basischen Carbonate entsteht, der beispielsweise Nickel und Magnesium im Gewichtsverhältnis 2:1 enthält. Der Niederschlag wird durch mehrmaliges Aufschlänmen und Dekantieren und dann durch Auswaschen auf der Nutsche gereinigt. Er wird durch längeres Mahlen in der Porzellankugelmühle bei einem Wassergehalt der Paste von etwa 25 bis 35% weitgehend homogenisiert, in Bleche gestrichen, durch Stanzen oder Schneiden in Würfel geformt und bei 100 bis 120° bzw. langsam im Vakuum getrocknet. Die Festigkeit eines solchen Kontaktes, mit dem man nach der Reduktion beispielsweise Methan aus Wasserstoff und Kohlenoxyd herstellen kann, beträgt etwa das Zehnfache eines solchen, der ohne mechanische Behandlung erhalten wurde, und sie kann durch Pressen der Paste noch weiterhin, etwa auf das Doppelte, gesteigert werden.

#### Beispiel 2

Wasserfreies Eisenchlorid oder Aluminiumchlorid wird zusammen mit wasserfreiem Kaliumferrocyanid und wasserfreiem Glycerin als Lösungsmittel in der Kugelmühle innig vermahlen, wobei die Mengen so berechnet sind, daß Berlinerblau oder Kaliumaluminiumferrocyanid als homogene dünne Paste entsteht. Diese wird wie in Beispiel 1 weiterbehandelt und eignet sich nach teilweiser Zersetzung und Reduktion zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen.

#### Beispiel 3

Man fällt Aluminiumhydroxyd aus Aluminiumnitrat mit Ammoniak. Die erhaltene Tonerdgallerte wird hierauf weitgehend aber nicht gänzlich von den bei der Umsetzung entstehenden Salzen, z. B. durch Waschen, befreit, ein Teil der Flüssigkeit durch Abpressen entfernt und feucht gemahlen, so daß eine dünne Paste entsteht. Diese wird in Bleche gebracht und darin langsam bei 100 bis 120° getrocknet, wobei harte, plattenförmige Stücke entstehen, die durch Brechen und Sieben auf geeignete Korngröße gebracht werden. Die harten, aber meist nicht wasserbeständigen Körner werden hierauf 3 bis 4 Stunden auf 400 bis 500° erhitzt, wobei sie wasserfest werden und hierauf evtl. erneut

gewaschen und getrocknet. Der beim Brechen erhaltene feinkörnige Abfall wird, gegebenenfalls nach einem Mahlprozeß, entweder der Paste einer folgenden Charge beigemischt oder für sich, zweckmäßig unter Zumischen von etwas Flüssigkeit oder von Bindemitteln, durch Tablettieren verarbeitet. Der Masse können vor oder während des Mahlens, gegebenenfalls unter Erwärmen, Peptisationsmittel, z. B. kleine Mengen von Salzen, Alkalien oder Säuren, z. B. etwas Salpetersäure oder Essigsäure, zugesetzt werden, so daß Tonerdesol in geringer Menge entsteht, das die Masse verkittet.

#### Beispiel 4

Eine Lösung von 10 Molen  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 2 l Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Rühren rasch, möglichst in einem Guß, zu einer Lösung von 10 Molen  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 15 l Wasser gegeben. Es entsteht ein klares homogenes Sol, das sofort in eine Form aus Aluminiumblech gegossen wird, in der es nach etwa 1 bis 2 Minuten zu einer schönen Gallerte erstarrt, die aus Kaliumaluminiumferrocyanid besteht. Die Bleche werden in einen Vakuumtrockenschrank gebracht, wo die Gallerte bei etwa 80 bis 100° weitgehend, zweckmäßig jedoch nicht vollständig, getrocknet wird. Sie zerbricht hierbei in größere Stücke, die dann durch Waschen von der Hauptmenge des Kaliumchlorids befreit werden. Beim Waschprozeß zerfallen die großen Stücke in feine Körner. Diese werden nun gemäß vorliegender Erfindung zwecks Erzielung grober Stücke in der

Kugelmühle zusammen mit einer zur Erzielung einer dünnen Paste ausreichenden Menge Wasser gemahlen, wobei das in der Gallerte noch vorhandene Kaliumchlorid als Peptisationsmittel dient. Aus der entstehenden dünnflüssigen Paste wird die Flüssigkeit auf der Nutsche abgesaugt oder in der Filterpresse entfernt. Der Preßkuchen wird im Vakuum bei 80° oder im Stickstoffstrom bei 70° getrocknet, hierauf werden die groben Stücke durch Körnen und Sieben auf geeignete Korngröße gebracht. Die Körner sind nach geeigneter Reduktion und zweckmäßig teilweise Zersetzung zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen als Katalysator oder als Vorkontakt oder zur Reinigung der hierfür erforderlichen Gase geeignet.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung harter, poröser, adsorptiv oder katalytisch wirkender, körniger oder geformter Massen, dadurch gekennzeichnet, daß man Gallerten oder körnige Niederschläge oder deren Trockenprodukte, die praktisch frei von Kieselsäure sind, oder deren Gemische in Gegenwart von so viel Flüssigkeit einer starken mechanischen Behandlung unterwirft, daß eine homogene dünne Paste entsteht, und diese, gegebenenfalls nach vorherigem Formen oder bzw. und Pressen, trocknet, wobei im Falle der Verarbeitung irreversibler Kolloide II. Art diese ohne Zusätze oder unter Mitwirkung von Peptisationsmitteln mechanisch behandelt werden.