

Erteilt auf Grund der VO. vom 12.5.1943. — RGBl. II S.150



AUSGEGEBEN AM
3. JUNI 1952

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr. 741 998

KLASSE 12g GRUPPE 101

R 100408 IVb/12g

2874

Nachträglich gedruckt durch das Deutsche Patentamt in München

(§ 20 des Ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften
auf dem Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes vom 8. Juli 1949)

Dr. Otto Roelen, Oberhausen-Holten

ist als Erfinder genannt worden

Ruhrchemie A. G., Oberhausen-Holten

Verfahren zur Herstellung körniger Stückchen aus stark wasserhaltigen
Massen, insbesondere zur Gewinnung von Benzinsynthese-Katalysatoren

Patentiert im Deutschen Reich vom 2. Oktober 1937 an

Der Zeitraum vom 8. Mai 1945 bis einschließlich 7. Mai 1950 wird auf die Patentdauer nicht angerechnet
(Ges. v. 15. 7. 51)

Patenterteilung bekanntgemacht am 7. Oktober 1943

Für eine wirtschaftlich erfolgreiche Benzinsynthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gasgemischen und für ähnliche Kontaktprozesse sind möglichst feinkörnige, jedoch von staubförmigen Anteilen weitgehend freie Katalysatoren erwünscht, deren Festigkeit die Anwendung ausreichend hoher Kontaktschichten zuläßt. Zur Herstellung derartiger Kontakte pflegt man entsprechende Metallsalzlösungen unter Zusatz der gegebenenfalls gewünschten Trägersubstanzen mit löslichen Hydroxyden

oder Carbonaten auszufüllen. Nach der Filtration und Auswaschung ist die entstandene stark wasserhaltige Masse in Fäden aufzuteilen, die anschließend getrocknet und schließlich gebrochen und gesiebt werden.

Zu diesem Zweck kann man an sich bekannte Vorrichtungen verwenden, welche zur Trocknung von breiartigen Massen bekannt sind. Hierbei wird das Material mit Hilfe eines Schabers durch eine Lochplatte gepreßt, aus der es unmittelbar in eine Atmosphäre

L

von heißen Verbrennungsgasen eintritt. Die Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit dieser Gase wird derart bemessen, daß eine schnelle und vollständige Trocknung des ausgeformten Materials eintritt. Infolge der raschen Wasserverdampfung entstehen innerhalb der feuchten Masse Dampfblasen, die zu einer unerwünschten Zerkleinerung der Fäden führen. Dieser Staubanfall wird noch dadurch erheblich vermehrt, daß die ausgepreßten Fadenstücke frei auf den Boden der Auspreßvorrichtung herabfallen.

Es ist weiterhin bekannt, wasserhaltige Massen durch Düsen fadenförmig auszupressen und nach Durchschreitung einer Trockenatmosphäre auf Transportbänder abfallen zu lassen, auf denen die restliche Trocknung erfolgt. Hierbei tritt meist schon in dem zwischen Düsenöffnung und Transportband liegenden Trockenabschnitt eine so weitgehende Wasserverdampfung ein, daß die Massen, die beim Auftreffen auf das Transportband eine Erschütterung und Richtungsänderung erleiden, unter hohem Staubanfall nur Bruchstücke von ungleicher Größe ergeben.

Verarbeitet man mit den bisher bekannten Vorrichtungen angepasste Katalysatormassen, so lassen sich nur verhältnismäßig dicke und kurze Fäden gewinnen, die bei der Trocknung und Zerkleinerung Bruchstücke von recht ungleicher Größe liefern. Der Staubanfall ist hierbei recht beträchtlich und beträgt beispielsweise 40% und mehr. Zur Verwertung der Staubanteile ist man gezwungen, die nach der Katalysatorausfällung und -filtration erhaltene Masse mit Wasser zu einem Brei anzurühren, dem die bei der Katalysatorzubereitung anfallenden Staubanteile beigemischt werden. Erst dieser Katalysatorbrei kann nach erneuter Filtration vorgeformt und nach erfolgter Trocknung gebrochen werden.

Es wurde nun gefunden, daß sich stark wasserhaltige Kontaktmassen, die zu etwa 80 bis 85% Wasser enthalten, unter geringem Staubanfall in körnige Stückchen überführen lassen, wenn man die fadenförmig ausgeformte Masse unmittelbar im Anschluß an ihre Herstellung auf Transportbänder abfallen läßt, um sie dort erst durch kurzzeitige Erhitzung mit Verbrennungsgasen zu behandeln, deren Temperatur sich auf mindestens 350° beläuft. Die zur Anwendung kommenden Verbrennungsgase dürfen weder Schwefel noch sonstige Kontaktgifte enthalten. Derart getrocknete Katalysatormassenfäden zerfallen beim Aufschlagen in kleinere stäbchenförmige Stücke, die man anschließend absieht. Der Staubanfall ist überraschend gering und beläuft sich im allgemeinen auf weniger als 5%.

Die Katalysatormasse erleidet bei der

direkten Trocknung mit etwa 350 bis 400° heißen Verbrennungsgasen keine Schädigung. Die katalytische Aktivität beispielsweise von zur Benzinsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestimmten Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysatoren wird in keiner Weise beeinträchtigt. Vor allem tritt auch keine unerwünschte Sinterung des katalytischen Materials ein.

An Hand des nachfolgenden Beispiels möge das Verfahren näher erläutert werden.

Eine Kobalt- und Thoriumnitrat enthaltende wässrige Lösung wurde in Gegenwart von Kieselgur mit Sodalösung gefällt, das Fällungsgemisch in einer Filterpresse von der Lösung getrennt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit destilliertem Wasser gewaschen. Der so erhaltene Filterkuchen bestand aus 80 bis 85% Wasser, 10 bis 15% Kieselgur und 5 bis 10% Metallcarbonat. Diese Masse wurde mit Hilfe einer geeigneten Preßvorrichtung durch enge Bohrungen von etwa 2 mm Durchmesser getrieben. Die dabei entstehenden Fäden fielen auf ein über Rollen laufendes endloses Stahlband, das aus dünnen, etwa 2 mm starken Drahtstäben bestand, die im lichten Abstand von 1 bis 2 mm voneinander angeordnet und durch Stahlritzen miteinander verbunden waren. Das Stahlband durchlief einen Trockner, in dem die Katalysatorfäden der direkten Einwirkung schwefelfreier Gase ausgesetzt waren, die eine Temperatur von etwa 400° besaßen. Als Heizgas waren z. B. die bei der katalytischen Benzinsynthese anfallenden schwefelfreien Endgase geeignet.

Da die Katalysatormasse während der Trocknung allseits zugänglich war, erfolgte die Trocknung außerordentlich rasch und gleichmäßig über die gesamte Oberfläche. Bei einer Trocknungszeit von 20 sec nahm der Wassergehalt der 2 mm starken Fäden von 80 auf 50% ab; sie wurden dadurch formbeständig und klebten nicht mehr. An der hinteren Umkehrrolle fielen die getrockneten Fäden in eine Auffangvorrichtung, wo sie beim Aufschlag in kleinere Stückchen zerbrachen und anschließend gesiebt wurden. Das Fortigorn stellte annähernd gleich lange Stäbchen von etwa 2 mm Durchmesser dar. Der Staubanfall war außerordentlich gering und betrug knapp 2%. Diese geringen Staubanteile konnten in das Fällungsgefäß zurückgegeben werden.

Ist eine weitere Trocknung der in Stäbchenform anfallenden Masse erwünscht, so kann eine gleichartige oder indirekte Nachtrocknung mit entsprechend heißeren Verbrennungsgasen angeschlossen werden, welche den Wassergehalt der Masse beispielsweise auf 5 bis 10% herabsetzt.

Mit dem vorstehend beschriebenen Trocknungsverfahren wird gegenüber den bisher bekannten Verfahrensweisen eine wesentlich höhere Leistung erzielt. Bei der Verarbeitung 5 2 mm starker, 85% Wasser enthaltender Fäden wurde bei einer Stahlbandbreite von 50 cm und einer beheizten Bandlänge von etwa 6 m bei einer Aufenthaltsdauer der Masse von 20 sec in 350 bis 400° heißen 10 Verbrennungsgasen pro Minute 1:1 Kontaktmasse mit einem Wassergehalt von 40 bis 50% gewonnen.

Das Verfahren ist in gleicher Weise auch zur Herstellung körntiger Stückchen aus nicht 15 katalytischen Massen geeignet.

Bei der Entwässerung feuchter Massen, z. B. zur Trocknung von Zementrohschlamm oder Gärungsrückständen, ist es bekannt, die feuchte Masse fadenförmig aufzuteilen, um 20 auf diese Weise dem Wasser vielfältige Möglichkeiten zum Entweichen zu geben. Hierbei wird jedoch stets eine möglichst vollständige Trocknung, d. h. praktisch eine restlose Wasserentfernung angestrebt. Die Art der 25 trocknenden Gase, z. B. heiße Luft, und die Form der entstehenden Trockenprodukte bleibt unerheblich, meist ist sogar ein überwiegender Staubanfall durchaus erwünscht. Demgegenüber wird beim vorliegenden Ver- 30 fahren durch die bestimmte Art der kurzzeitigen Trocknung mit etwa 400° heißen Verbrennungsgasen unter nur teilweiser Wasserentfernung eine ohne überflüssige Staubbil-

dung in körnige Stückchen zerfallende Trockenmasse gewonnen. 35

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung körntiger Stückchen aus stark wasserhaltigen 40 Massen, insbesondere zur Gewinnung von Benzinsynthese-Katalysatoren, durch Aufteilung der Masse in Fäden und anschließende kurzzeitige Trocknung durch heiße Gase, dadurch gekennzeichnet, daß die in 45 Fäden von geringem Durchmesser ausgeformten wasserhaltigen Massen unmittelbar im Anschluß an die Ausformvorrichtung auf ein endloses gasdurchlässiges Metallband abgelegt und auf diesem 50 ruhend mit heißen Verbrennungsgasen, deren Temperatur nicht unterhalb von 350° liegt, derart behandelt werden, daß nur eine oberflächliche Entfernung des Wassers eintritt. 55

Zur Abgrenzung des Erfindungsgegenstands vom Stand der Technik sind im Erteilungsverfahren folgende Druckschriften in Betracht 60 gezogen worden:

Deutsche Patentschriften Nr. 102 843,

580 136, 630 204;

französische Patentschrift Nr. 441 715;

Ullmann, »Enzyklopädie der technischen 65 Chemie«, 2. Aufl., Bd. 10, S. 196, Abschnitt IA, a).