

390001086

Patent applications

Catalyst Preparation

and Re-activation

Bag 3041 - 39

Target 30/4.02

17. Juni 1939

Merseburg

390001087

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Vorstand: Hermann Schmitz, Vorsitz, Fritz Bajewski, Heinrich Mirka, August v. Kalerien, Carl Krause, Fritz von Meer, Christian Schneider, Georg v. Scholtzky, Otto Ambros, Max Brüggemann, Ernst Birgler, Heinrich Bittlich, Bernhard Bohl, Paul Meißner, Max Jäger, Constantin Jacob, Friedrich Jilke, Hans Kline, Carl L. Lustenochter, Wilhelm R. Mann, Heinrich Oster, Wilhelm Otto, Otto Scharf, Hermann Walke, Hans Wajlber, Edward Weber-Andreas, Carl Wörster.

Vorsitzer des Aufsichtsrats: Carl Bock.

*Dr. Kewel } Kopie 196  
" Still }*

Unser Zeichen: O.Z.11583

Ludwigshafen a/Rh., 9. Juni 1939 Sch/W.

## Verfahren zur Herstellung tonerdehaltiger Katalysatoren.

Bei der Ausführung katalytischer Reaktionen verwendet man vielfach tonerdehaltige Katalysatoren, die für gewöhnlich in geformtem Zustand, z.B. in Zylinder- oder Würfelform, oder auch in unregelmässiger Gestalt in den Reaktionsraum eingefüllt werden. An derartige Katalysatoren muss die Forderung gestellt werden, dass sie eine hohe, möglichst lange andauernde katalytische Wirksamkeit mit einer grossen mechanischen Festigkeit vereinigen; denn es ist bei katalytischen Reaktionen von Wichtigkeit, dass die Katalysatoren möglichst selten ausgewechselt bzw. wiederbelebt zu werden brauchen. Vor allem müssen sie eine genügende Festigkeit gegen mechanische Beanspruchung aufweisen, insbesondere schütt- und abriebfest sein, weil sonst die Gefahr besteht, dass die Katalysatoren im Reaktionsraum teilweise zerfallen und dadurch zur Bildung von Kanälen oder zu Verstopfungen Anlass geben.

Um Katalysatoren von solchen Eigenschaften zu erhalten, hat man bisher vielfach sogenannte Fällungskatalysatoren benutzt, die unter Anwendung ganz besonderer Arbeitsbedingungen erhalten

werden

werden. Man ging bei ihrer Herstellung von chemisch reinen Aluminiumsalzen, z.B. von Aluminiumnitrat oder Aluminiumsulfat, aus und stellte aus diesen durch Fällung mit Ammoniak, Trimethylamin u.dgl. das gewünschte Tonerdegel her; oder man gewann das Gel durch Zersetzung von Natriumaluminatlösungen mit Säuren, z.B. Kohlendioxyd oder Salpetersäure. Derartige Gele verursachen häufig Schwierigkeiten beim Filtrieren und erfordern ausserdem beim Auswaschen einen grossen Aufwand an Waschflüssigkeit. Schliesslich mussten, wenn aus dem Gel Formlinge gewonnen werden sollten, die geformten und getrockneten Körper in einer Katalysatorpresse einem hohen Druck ausgesetzt werden, um ihnen die nötige Festigkeit zu verleihen.

Es wurde nun gefunden, dass man in weit vorteilhafterer Weise Katalysatoren von hoher, lange andauernder Wirksamkeit und grosser mechanischer Festigkeit erhalten kann, wenn man technische Tonerdehydrate und in Wasser kolloidal lösliche Tonerde oder basische Aluminiumnitrate, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren und bzw. oder Kaolin oder anderen Tonen, mit Wasser zu einer Paste vermischt und die hierbei entstehende, an der Luft von selbst zu einer Masse mit grosser mechanischer Festigkeit und hoher katalytischer Wirksamkeit erhärtende Masse, gegebenenfalls nach vorheriger Verarbeitung zu Formkörpern, durch Erwärmen auf Temperaturen von nur 200 bis etwa 400°C weiterverfestigt. Die Festigkeit lässt sich durch die anschliessende Wärmebehandlung ohne Beeinträchtigung der Aktivität sehr erheblich steigern, sodass man Katalysatoren erhält, die die als Fällungskatalysatoren bekannten

Katalysatoren

Katalysatoren in Bezug auf Festigkeit noch übertreffen und diesen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit in keiner Weise nachstehen.

Das Vermengen und Durchkneten der Grundbestandteile kann auf bekannte Art geschehen, z.B. in einer Kugelmühle oder in einer anderen Vorrichtung, durch die eine möglichst innige Verteilung und gleichmässige Durchmischung der Bestandteile bewirkt wird. Zur Unterstützung der Erhärtungsfähigkeit der Paste werden dem Tonerdehydrat gegebenenfalls noch Säuren, vorteilhaft Salpetersäure, in einer Menge bis zu etwa 10% von derjenigen zugesetzt, die zur Umwandlung des gesamten Hydrats in das entsprechende Aluminiumsalz notwendig wäre. Liegt jedoch ein Tonerdehydrat vor, das durch vorheriges höheres Erhitzen, beispielsweise auf etwa 150°C, in einen nicht mehr peptisierbaren Zustand übergeführt worden ist, so empfiehlt es sich, der Grundmasse Kaolin oder einen anderen Ton und eine den obigen Angaben entsprechende Menge Salpetersäure zuzusetzen. In diesem Falle wird das Kaolin bzw. der Ton peptisiert und dadurch in einen sehr abbindefähigen Zustand übergeführt. Die hierbei entstehende Paste kann gewünschtenfalls zu Formkörpern verarbeitet werden, z.B. zu Würfeln oder Zylindern.

Nachdem die fertige Paste bzw. die aus ihr geformten Körper an der Luft erhärtet und gegebenenfalls durch eine anschließende Erhitzung noch weiter verfestigt worden sind, können auf diese Grundkatalysatoren auch noch die katalytische Wirkung erhöhende oder spezifisch beeinflussende Zusätze aufgebracht werden. Z.B. kann der Grundkatalysator mit drei- oder sechswertigen Chromverbindungen oder mit Metallchloriden oder -nitrat, wie Zinkchlorid

chlorid, Magnesiumchlorid oder Kupfernitrat, getränkt werden. Durch eine anschliessende Glühbehandlung können gegebenenfalls die aufgebrauchten Metallsalze in Oxyde übergeführt werden.

Die erwähnten Zusätze können auch schon bei der Herstellung der pastenartigen Masse, aus der der Grundkatalysator erzeugt wird, zugefügt werden, doch entstehen auf diese Weise Katalysatoren, die nicht ganz so hart sind, wie wenn man die Zusätze erst nach der Herstellung der Grundkatalysatoren vornimmt. Man erhält auf die beschriebene Weise hochaktive und ungewöhnlich feste Katalysatoren, die den Fällungskatalysatoren mindestens gleichwertig sind und die zu den gleichen chemischen Umsetzungen Verwendung finden können wie diese, beispielsweise zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, zur Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen, zur Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Bindungen, zu katalytischen Oxydationen, Reduktionen oder Krackungen, zur Aromatisierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen und zu sonstigen katalytischen Reaktionen. Ganz besonders gut eignen sich die beschriebenen Katalysatoren wegen ihrer grossen Festigkeit für katalytische Verfahren, bei denen ein Durchschleusen der Katalysatoren durch den Umsetzungsraum erfolgt, ferner für solche katalytische Verfahren, bei denen sich Kohlenstoff auf dem Katalysator abscheidet, der infolgedessen durch Abrösten häufig wiederbelebt werden muss.

Ein besonderer Vorteil der beschriebenen Katalysatoren besteht darin, dass man bei ihrer Erzeugung an Stelle der reinen Aluminiumsalze wohlfeile technische Tonerdehydrate verwenden kann.

Ausserdem

Ausserdem ist das Herstellungsverfahren in bedeutend kürzerer Zeit mit technisch viel einfacheren Mitteln durchführbar als die bisher für die Herstellung ähnlicher Katalysatoren benutzten Verfahren, insbesondere da das zeitraubende Filtrieren und Auswaschen der Tonerdegele sowie das Pressen der Formkörper nicht erforderlich ist.

#### Beispiel 1.

Ein pulverförmiges technisches Tonerdehydrat wird mit etwa 10% Kaolin und etwa 5% der zur Aluminiumnitratbildung notwendigen Menge Salpetersäure in einer Kugelmühle vermengt. Die hierbei erhaltene Paste wird in an sich bekannter Weise zu Körpern von der gewünschten Gestalt verformt. Diese erhärten danach von selbst an der Luft. Sie werden dann auf etwa 350°C erhitzt, wodurch sie ohne Beeinträchtigung der Aktivität noch eine weitere Verfestigung erfahren.

Nach dem Erkalten werden die Formlinge mit Chromnitratlösung getränkt und so lange auf etwa 400°C erhitzt, bis das Chromnitrat in Chromoxyd übergegangen ist. Von der Chromnitratlösung wird so viel angewandt, dass in dem Katalysator schliesslich etwa 8% Chromoxyd enthalten sind. Der Katalysator ist nun ohne weiteres verwendbar.

Leitet man beispielsweise bei 550 bis 600°C 200 Raumteile Isobutan stündlich über 1 Raumteil dieses Katalysators, so erhält man bei einem Umsatz von 20% eine Ausbeute an Isobutylene von etwa 83%. Nach einer Arbeitszeit von jeweils 100 Stunden wird der Katalysator durch Durchleiten eines Stickstoff-Luft- oder Stickstoff-Luft-Wasserdampfgemisches wiederbelebt. Man kann auf

diese

diese Weise mit der gleichen Katalysatorfüllung Laufzeiten von 2000 Stunden und mehr erreichen, ohne dass ein nennenswertes Nachlassen der Aktivität und der Festigkeit des Katalysators zu bemerken ist.

#### Beispiel 2.

80 Teile eines nach dem Bayer-Verfahren hergestellten Tonerdehydrats werden mit 20 Teilen wasserlöslicher Tonerde, die beispielsweise nach dem Verfahren des Patents ..... (Anmeldung I.58 014 IVb/12 m) gewonnen wurde, und mit Wasser durchgeknetet. Die dadurch entstehende Paste wird in einer Agglomeriertrommel zu Formkörpern verformt. Diese erhärten an der Luft von selbst. Das bisher zur Erzielung einer genügenden mechanischen Festigkeit erforderliche Pressen der Formlinge in einer Pillenpresse kann bei diesem Verfahren wegfallen.

Die Formkörper werden nun auf etwa  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt und hierdurch noch weiter verfestigt. Danach werden die erkalteten Formlinge mit einer wässrigen Chromsäurelösung derart getränkt, dass der gebrauchsfertige Katalysator etwa 20% Chromoxyd und etwa 80% Aluminiumoxyd enthält; darauf wird so lange auf etwa  $600^{\circ}\text{C}$  erhitzt, bis die Chromsäure in Chromoxyd übergeführt ist.

Die Festigkeit des so hergestellten Katalysators ist nicht ganz so gross wie die von Katalysatoren, denen auch noch Kaolin zugesetzt wurde, das auf die Härte einen besonders günstigen Einfluss ausübt. Dennoch genügt die mechanische Festigkeit des von selbst erhärteten Katalysators vollkommen für seine Verwendbarkeit bei den verschiedensten chemischen Umsetzungen.

Verwendet

Verwendet man diesen Katalysator bei der Dehydrierung von n-Butan bei 520 bis 560°C, so erhält man bei einem Umsatz von etwa 15% eine Ausbeute von 85 bis 90% n-Butylen. Nach je 20-stündiger Laufzeit wird der Katalysator wie in Beispiel 1 angegeben wiederbelebt. Die Wiederbelebung kann etwa 20 Mal wiederholt werden, ohne dass die katalytische Wirksamkeit und die mechanische Festigkeit des Katalysators beeinträchtigt werden.

### Beispiel 3.

Technisches Tonerdehydrat, wasserlösliche Tonerde, Kaolin und Salpetersäure werden wie in Beispiel 1 mit Wasser zu einer Paste geknetet und zu Formkörpern verformt. Diese erhärten von selbst an der Luft zu Körpern von ausserordentlicher Festigkeit; durch längeres Erhitzen auf 400°C werden sie noch weiter verfestigt.

Nach dem Erkalten werden die Formlinge mit einer wässrigen Chromnitratlösung getränkt und dann einige Zeit auf 500°C erhitzt, um das Chromsalz in Chromoxyd umzuwandeln. Die Mengenverhältnisse werden so gewählt, dass etwa 80% des fertigen Katalysators aus dem technischen Tonerdehydrat, etwa 10% aus der wasserlöslichen Tonerde und etwa 5% aus dem Kaolin stammen, und dass der Gehalt an Chromoxyd 5% beträgt. Die Festigkeit dieses Katalysators ist noch grösser als die nach der in den Beispielen 1 und 2 erhältlichen Katalysatoren.

Wird über diesen Katalysator bei 495°C ein paraffinisches Mittelöl, das keine Aromaten enthält, bei einem Wasserstoffdruck von 12 Atm. in der Weise geleitet, dass die Belastung

1,2 Liter



1,2 Liter Öl je Liter Katalysator in der Stunde beträgt, und dass auf 1 kg Öl etwa 500 Liter Wasserstoff verwendet werden, so erhält man als Endprodukt ein Öl, das einen Gehalt von etwa 35% Aromaten aufweist.

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Herstellung tonerdehaltiger Katalysatoren von hoher Wirksamkeit und grosser mechanischer Festigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass man technische Tonerdehydrate und in Wasser kolloidal lösliche Tonerde oder basische Aluminiumnitrate, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren, mit Wasser zu einer Paste anteigt und die hierbei entstehende, von selbst erhärtende Masse, gegebenenfalls nach vorheriger Verarbeitung zu Formkörpern, durch Erwärmen auf Temperaturen bis etwa 400°C weiter verfestigt.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der Grundmasse ausserdem noch Kaolin oder Tone zusetzt.
- 3.) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man bei oder nach der Herstellung der Katalysatoren noch andere katalytisch wirkende Stoffe, insbesondere Schwermetallverbindungen zufügt.