

390001118

# I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.14 345 Hb/Wg/Hl.  
Ludwigshafen/Rh., den 28. Juli 1943.

## Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven, insbesondere katalytisch wirksamen Stoffen.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven, insbesondere katalytisch wirksamen Stoffen durch Fällung aus Lösungen.

Stoffe, wie z.B. Kieselgel, Oxyde und Oxyhydrate der meisten Erd- und Schwermetalle werden häufig durch Einwirkung eines gasförmigen oder flüssigen Fällungsmittels auf die Lösung eines Salzes der betreffenden Metalle erhalten. Es ist bekannt, dass für die katalytische Wirksamkeit bezw. die Oberflächenaktivität ebenso wie die Zusammensetzung der Stoffe auch ihre physikalische Struktur maßgebend ist, die durch Art und Grösse der Poren bzw. die Zugänglichkeit, räumliche Anordnung und Zahl der katalytisch wirksamen aktiven Zentren gegeben ist.

Es ist ferner bekannt, dass die physikalische Struktur nicht nur von der Art und Konzentration des Fällungsmittels und der zu fällenden Salzlösung, sondern auch von den bei der Fällung und einer sich gegebenenfalls anschliessenden Nachbehandlung, wie Auswaschen o.dgl., eingehaltenen Arbeitsbedingungen erheblich beeinflusst wird. Dieser Einfluss geht so weit, dass sich schon geringfügige Veränderungen, z.B. in den Grössenverhältnissen der Gefässe, in den Eigenschaften der Erzeugnisse bemerkbar machen. Häufig gelingt es aber auch beim peinlichsten Einhalten der einmal gefundenen Arbeitsbedingungen nicht, im Dauerbetrieb Stoffe mit vollkommen gleichbleibenden Eigenschaften herzustellen, und es ist naturgemäss besonders schwierig, ein im Laboratorium oder im halbertechnischen Maßstab erprobtes Verfahren in die Grosstechnik zu übersetzen. Denn es ist bisher noch nicht gelungen, die beispielsweise in der Strömungsphysik gültigen Ähnlichkeitsgesetze auf grosse chemische Reaktionsgefässe anzuwenden.

Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass es gelingt, gleichmässig gute Ergebnisse in ganz verschiedenen grossen Fällungsgefässen zu erhalten, sofern nur dafür gesorgt wird, dass die Mischung der zu

O.Z.14 345

fällenden Flüssigkeit, z.B. Salzlösung, mit dem Fällungsmittel mit einer ausreichenden Geschwindigkeit erfolgt, die so gross sein muss, dass örtliche Konzentrationsunterschiede im Gemisch ausgeglichen sind, ehe das Wachstum der gebildenden Kristallkeime oder kolloiden Teilchen eingesetzt hat.

Zweckmässig wird das neue Verfahren fortlaufend in der Weise ausgeübt, dass die zu fällende Lösung und das flüssige Fällungsmittel genau bemessen einem verhältnismässig kleinen Mischraum zugeführt werden, so dass die Verweilzeit sehr kurz, der Durchsatz in der Zeiteinheit mithin sehr gross ist. Die zur Mischung erforderliche kinetische Energie wird dabei am besten durch die Flüssigkeiten selbst zugeführt, was vorteilhaft mittels Mischdüsen erfolgt.

Da gemäss der Erfindung die Durchmischung des Fällungsmittels mit der Salzlösung so rasch erfolgt, dass sie beendet ist, ehe ein wesentliches Wachstum der gebildeten Kristallkeime stattgefunden hat, so erfolgt das Wachstum dieser Keime in einer homogenen Flüssigkeit unter bestimmten Konzentrationsbedingungen, unter denen die möglichen Ionenreaktionen restlos abgelaufen sind. Durch geeignete Wahl der Konzentration der Salzlösung und des Fällungsmittels hat man es in der Hand, diese Konzentration in der durchmischten Fällungslösung auf einen optimalen Betrag einzustellen. Die bei der Fällung auftretende Wärme ist im wesentlichen durch die Wärmetönung der Ionenreaktion bedingt. Wegen der grossen Geschwindigkeit dieser Reaktion sind also die wärmebildenden Reaktionen gleichzeitig mit der Durchmischung beendet, so dass auch nicht zu befürchten ist, dass durch Auftreten von örtlichen Wärmetönungen die Homogenität der Fällungslösung, in der das Wachstum der Keime erfolgt, gestört wird. Die Beherrschung der Umsetzungswärme und damit die Einhaltung einer optimalen Endtemperatur kann auf verschiedene Weise erfolgen. So kann dies beispielsweise durch Einstellung der Temperatur der Ausgangsflüssigkeiten, gegebenenfalls unter entsprechender Wahl ihrer Konzentrationen, erreicht werden. Die Fällungslösung durchströmt nun einen Aufenthaltsraum, in dem eine beliebige Nachbehandlung erfolgen kann; nötigenfalls kann dabei durch Zufuhr von Wärme oder Kälte von aussen eine optimale Temperatur oder ein bestimmter Temperaturverlauf eingestellt werden. Der Niederschlag wird dann abfiltriert und einer weiteren Verwendung zugeführt.

Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist im allgemeinen nicht bekannt. Für die Ausführung des vorliegenden Verfahrens ist dies jedoch belanglos, denn es kann sehr leicht durch Versuche festgestellt werden, wie gross

die Mischungsgeschwindigkeit beim Zusammentritt der Salzlösung mit dem Fällungsmittel sein muss. Kennzeichnend für eine die Keimbildung übertreffende Mischungsgeschwindigkeit ist es im allgemeinen, dass durch weiteres Steigern der Mischungsgeschwindigkeit die Art der erhaltenen Fällungserzeugnisse nicht mehr beeinflusst wird. Inwiefern die Bedingungen veränderbar sind, hängt von der Art der zu behandelnden Stoffe ab und muss jeweils durch Versuche festgestellt werden.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist keineswegs auf die Herstellung kristalliner Fällungen beschränkt; vielmehr lässt es sich <sup>auch</sup> auf das Ausfällen von festen Körpern mit Gelstruktur anwenden. Sinngemäss wird hier anstelle des Kristallwachstums die Koagulation der Gele unter optimalen Bedingungen zu leiten sein. Die Mischdüse kann durch jede andere Mischvorrichtung ersetzt werden, sofern nur diese Vorrichtung gestattet, die Mischung mit genügender Geschwindigkeit vorzunehmen. Manchmal wird es auch vorteilhaft sein, die Mischung durch Zufuhr von mechanischer Energie, z.B. durch eine geeignete Intensivrührung, zu beschleunigen.

Der wesentlichste Vorteil des Verfahrens liegt in der sicheren Wiederholbarkeit und darin, dass es leicht jeder Anlagengrösse angepasst werden kann. Die nach dem Verfahren hergestellten oberflächenaktiven, insbesondere katalytisch wirksamen Stoffe sind von grösster Gleichmässigkeit, so dass sie die nach anderen Verfahren hergestellten Erzeugnisse an Wirksamkeit übertreffen, da bei diesen häufig neben Teilchen grosser Aktivität auch solche mit geringerer Aktivität vorhanden sind, die deren Aktivitätsmittelwert drücken.

#### Beispiel.

Man bringt gleiche Raumteile einer Natriumaluminatlösung, die 100 g  $Al_2O_3$  und 120 g NaOH je Liter enthält, und einer Salpetersäure von 190 g  $HNO_3$  je Liter in der Weise zur Reaktion, dass man die beiden Lösungen in ein Rohr von 6 mm lichter Weite durch 2 Düsen von 1 mm Querschnitt, die einander gegenüber und tangential zum Querschnitt des Rohres angeordnet sind, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 m je sec eintreten lässt. Man erhält in der ablaufenden Fällungslösung ein Aluminiumhydroxyd, das nach dem Waschen und Trocknen von immer gleichguter katalytischer Wirksamkeit ist. Man stellt daraus durch Verkneten mit 11 Gew.-% Ammoniumdichromat und 6 Gew.-% Kaliumdichromat und Trocknen bei 450° einen

Katalysator her und prüft seine Brauchbarkeit für die Dehydrierung von n-Butan in der Weise, dass man n-Butan bei der Belastung 1000 (Ltr.Gas je Ltr.Katalysator je Stunde) in Perioden von je 4 Stunden, die mit Wiederbelebungsperioden von je 4 Stundendauer abwechseln, bei stufenweiser Erhöhung der Temperatur von 520° über 540° auf 560° solange darüberleitet, als der Umsatz des Butans nicht unter 30% sinkt. Für zwei in gleicher Weise hergestellte Fällungskatalysatoren ergibt sich dabei das folgende Bild ( die Reaktionsstunden beziehen sich stets auf die gesamte Reaktionszeit, einschliesslich der vorhergehenden Reaktion bei niedrigerer Temperatur):

Temperatur:	520°	540°	560°	
Ansatz I:	72	148	268	Reaktionsstunden
Ansatz II:	72	108	248	"

Aus der Zusammenstellung ergibt sich eine gute Wiederholbarkeit für die zwei vollkommen unabhängig voneinander hergestellten Aluminiumhydroxyde. Dagegen erhält man, wenn man Aluminiumhydroxyde verwendet, die in einem Rührgefäss gefällt worden sind, in das die Aluminatlösung und die Salpetersäure während der Fällung zuliefen, unter denselben Bedingungen folgende Werte:

Temperatur:	520°	540°	560°	
Ansatz III:	40	132	204	Reaktionsstunden
Ansatz IV:	4	28	40	"

d.h., die in den einander gleichen Ansätzen III und IV hergestellten Hydroxyde verhalten sich ganz verschieden voneinander.

#### Patentansprüche:

1) Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven, insbesondere katalytisch wirksamen Stoffen durch Fällung von Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass die zu fällende Flüssigkeit mit dem flüssigen Fällungsmittel so rasch gemischt wird, dass der Mischvorgang im wesentlichen beendet ist, bevor das Wachstum des in Form von Kristallkeimen oder als kolloide Teilchen ausgeschiedenen festen Fällungserzeugnisses eingesetzt hat.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Mischung notwendige Energie durch kinetische Energie der zugeführten Lösungen, zweckmässig unter Verwendung von Mischdüsen, aufgebracht wird.