

3042-166

30/4.02

eingeg. 14.3.45

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*Dr. H. H. K. ...*  
*" ... "*

Unser Zeichen: O.Z. 15 078. H/Ha.

Ludwigshafen a.Rh., den 6. März 1945.

166002677

Verfahren zur Herstellung von hochporösen, Kieselsäure und Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd oder beide enthaltenden Massen.

Kieselsäure und Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd oder alle drei Oxyde enthaltende Massen haben steigende Bedeutung als Katalysatoren für die Spaltung und Refinement von Kohlenwasserstoffölen oder als Zusatz zu Katalysatoren für die hydrierende, dehydrierende oder aromatisierende Behandlung von Kohlenwasserstoffölen erlangt. Es handelt sich hierbei um Verfahren, die in der Hauptsache auf die Herstellung von hochwertigen Motortreibstoffen, insbesondere von Fliegerbenzin, aus Kohlenwasserstoffen oberhalb des Benzin-Siedebereiches, abzielen.

An Katalysatoren dieser Art werden besonders hohe Anforderungen gestellt, und zwar vor allem bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften, wie Druck- und Abriebfestigkeit, und ihrer katalytischen Wirksamkeit.

Es sind daher schon zahlreiche Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die meisten benutzen Fällungsmethoden, sei es die gemeinsame Fällung von Aluminium- oder bzw. und Magnesiumhydroxyd und Kieselsäure aus Salzlösungen oder die getrennte Fällung der basischen und der sauren Komponenten und deren nachträgliche Mischung bei gewöhnlicher Temperatur. So sind u.a. in dem Patent ... .. (Anmeldung I 70028 IVb/12 i) und den Zusatzpatenten ... .. (Anmeldung I 76 037 IVb/12 i) und ... .. (Anmeldung I 76 058 IVb/12 i) Verfahren zur Herstellung von hochporösen, Kieselsäure und Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd oder beide enthaltenden Massen beschrieben. Unter anderem werden dabei Kieselgel und Aluminiumhydroxyd oder bzw. und Magnesiumhydroxyd, alle mit geringem bis mässigem Feuchtigkeitsgehalt und fein gemahlen, vorzugsweise ohne vorherige Peptisation des bzw. der Hydroxyde mit Säure, miteinander innig gemischt, gegebenenfalls unter Zugabe geringer Wassermengen, worauf das Gemisch geformt und getrocknet wird. Man kann auf diese Weise zwar aktive und formfeste Katalysatoren erhalten, vorausgesetzt, dass man die einzelnen Komponenten in entsprechend aktivem Zustand anwendet, doch unterliegen die gewünschten Eigenschaften des Katalysators vielfach erheblichen Schwankungen.

Es wurde nun gefunden, dass es gelingt, hochporöse, Kieselsäure und Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd oder beide enthaltende Massen, die sich durch besonders hohe katalytische Wirksamkeit und mechanische Festigkeit bei vorzüglicher Reproduzierbarkeit auszeichnen, herzustellen, indem man Kieselsäuregel und Aluminiumhydroxyd oder Magnesiumoxyd oder alle drei Stoffe miteinander vermischt, die Mischung längere Zeit, beispielsweise zwei oder mehr, vorzugsweise 10 bis 24 Stunden oder noch länger in Gegenwart von Wasser bei erhöhter Temperatur hält, z.B. zwischen 50 und 150°, vorzugsweise zwischen 60 und 90°, formt und trocknet. Der Feuchtigkeitsgehalt der Mischung während dieser Wärmebehandlung soll so sein, dass die Masse nicht mehr pulvrig ist, sondern Zusammenhalt besitzt, also knetbar ist. Er beträgt zweckmässig wenigstens 40 % bis etwa 60 % oder mehr (bezogen auf das Gemisch der anorganischen Oxyde). Man kann beispielsweise so verfahren, dass man die frisch gefällten Hydroxyde, gegebenenfalls nach teilweiser oder völliger Entfernung der bei der Fällung eingebrachten Beimengungen, z.B. anorganischen Salzen, unmittelbar verwendet, wobei man sie nötigenfalls entweder zunächst einzeln oder später nach ihrer Mischung auf den angegebenen Wassergehalt einstellt, dann miteinander innig mischt, die Mischung der erwähnten Wärmebehandlung unterwirft und schliesslich die Formung und Trocknung der Masse vornimmt. Statt dessen kann man die einzelnen Komponenten auch in pulvrigem Zustand miteinander mischen. In diesem Fall empfiehlt es sich, sie alle feingemahlen und mit einem geringen bis mässigen Wassergehalt anzuwenden, zweckmässig von 10 bis 35, insbesondere 20 bis 30 %, den man nach der Vermischung noch erhöht, bis die Masse plastisch oder knetbar geworden ist, wozu etwa weitere 25 bis 70 %, vorzugsweise 30 bis 50 % (bezogen auf das Gemisch der anorganischen Oxyde) nötig sind. Man kann aber auch nur einen oder zwei der Bestandteile mit einem geringen bis mässigen Wassergehalt und die bzw. den anderen mit höherem Wassergehalt anwenden, sodass sich der günstigste Wassergehalt bei der Vermischung der Bestandteile ergibt oder durch weiteren Wasserzusatz leicht einstellen lässt. Damit der Wassergehalt während der Wärmebehandlung in der Katalysatormasse verbleibt oder möglichst wenig verdunstet, arbeitet man z.B. in geschlossenen Gefässen. Dadurch wird zugleich erreicht, dass die Katalysatormasse nach der Wärmebehandlung verformbar bleibt. Die Formung und Trocknung, die den Abschluss des Herstellungsverfahrens bildet, geschieht in der üblichen Weise. Man kann die Masse zu Körpern von ver-

schiedener Form verarbeiten, z.B. zu Würfeln, Kugeln und dgl. Die fertigen Formlinge zeichnen sich durch eine sehr hohe mechanische und Abriebfestigkeit aus.

Man kann die Formgebung der Masse statt am Schluss des Verfahrens auch vor der erfindungsgemässen Wärmebehandlung vornehmen. Die Herstellung der Katalysatoren geschieht dann beispielsweise so, dass die Hydroxyde zuerst in Gegenwart einer für die Temperaturbehandlung geeigneten Menge Wasser innig miteinander vermischt, hierauf in die gewünschte Form gebracht, danach längere Zeit der erhöhten Temperatur ausgesetzt und schliesslich getrocknet werden.

Es ist auf diese Weise möglich, als Ausgangsstoffe Kieselgele sowie Aluminium- und Magnesiumhydroxyde von geringerer Aktivität oder beliebigem Alterungsgrad anzuwenden, aus denen man nach den früheren Verfahren keine Katalysatoren von ausreichender Eignung, insbesondere für die Spaltung von Kohlenwasserstoffölen, erhält. Ferner vereinfacht sich die Erzeugung der katalytisch wirkenden Massen insofern, als die zunächst für sich hergestellten, gegebenenfalls vorgetrockneten und gesiebten Bestandteile ohne Verwendung eines Kneters mit weit geringerem Kraftaufwand in einer Trommel weiterbehandelt werden können, in der sie miteinander innig gemischt und gegebenenfalls nach der weiteren Zugabe von Wasser der Wärmebehandlung unterworfen werden. Dazu kommt, dass die so hergestellten Katalysatoren den nach älteren Verfahren erhältlichen noch überlegen sind, vor allem hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit, aber auch ihrer Lebensdauer. So ist z.B. bei Verwendung dieser Katalysatoren für die Spaltung von Mittelölen gegenüber den besten bis dahin bekannten Katalysatoren die Ausbeute an Benzin und Treibgas um 15 bis 30 % höher als die bisher erhaltene Ausbeute. Der Katalysator zeigt hierbei keine Abnahme seiner Wirksamkeit, sondern besitzt eine praktisch unbegrenzte Lebensdauer.

Die in folgendem Beispiel angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

#### Beispiel.

5090 Teile Kieselgel mit einem Wassergehalt von 25,8 % werden fein gemahlen und mit 1054 Teilen eines gleichfalls feingemahlten Aluminiumhydroxyds mit einem Wassergehalt von 33 % 14 Stunden lang in einer Trommel gemischt. Die Mischung wird hierauf mit 1700 Teilen Wasser versetzt und in geschlossenem Gefäss 24 Stunden lang auf 70° erwärmt. Danach wird die Masse geformt. Die Formkörper werden bei langsam bis 110° ansteigender Temperatur mehrere Stunden lang getrocknet und schliesslich 3 Stunden lang bei 450° geglüht. Man erhält auf diese Weise Formlinge von hoher mechanischer und Abriebfestigkeit.

Leitet man über diesen Katalysator ein ostmärkisches Erdöl mit den Siedegrenzen von 165 bis 400° bei einem stündlichen Durchsatz von 1 Raumteil Öl je Raumteil Katalysator, einer Temperatur von 400° und Reaktionsperioden von 30 Minuten mit nachfolgender Wiederbelebung, so erhält man 32 Gewichts-% bis 165° siedendes Benzin, 17 Gewichts-% Treibgas, 3 Gewichts-% gasförmige Bestandteile ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ) und 4 Gewichts-% Koks.

Werden die gleichen Ausgangsstoffe 5 Stunden lang unter Zusatz von 1700 Teilen Wasser lediglich in einem Knetter verknetet, so erhält man nach Formung, Trocknung und dreistündigem Erhitzen der entstandenen Masse auf 450° einen Katalysator, der aus demselben Erdöl unter den gleichen Arbeitsbedingungen nur 25 Gewichts-% Benzin und 10 Gewichts-% Treibgas bildet (neben 2,5 Gewichts-% gasförmigen Bestandteilen ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ) und 3 Gewichts-% Koks).

#### Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von hochporösen, Kieselsäure und Aluminiumoxyd oder Magnesiumoxyd oder beide enthaltenden Massen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung von Kieselgel und Aluminiumhydroxyd und/oder Magnesiumhydroxyd in Gegenwart von Wasser bei plastischem oder knetbarem Zustand längere Zeit bei erhöhter Temperatur hält, dann formt und trocknet.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Kieselgel und Aluminiumhydroxyd und/oder Magnesiumhydroxyd in Gegenwart von Wasser zu einer plastischen oder knetbaren Masse innig vermischt, dann formt, längere Zeit bei erhöhter Temperatur hält und schliesslich trocknet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroxyde bei einem mässigen, bis etwa 35 % betragenden Wassergehalt feingemahlen unter Zusatz von weiterem Wasser innig vermischt, längere Zeit bei erhöhter Temperatur hält, dann formt und trocknet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Formung vor dem längeren Erhitzen und nach diesem das Trocknen stattfindet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

gez. Holdermann ppa. Kleber