

Dr. W/Ke. 1393

Krefeld-Uerdingen, den 6.9.1944

Akt. Z. 490.228 B 6/133

Flüger. 8.9.44

Verfahren zur Herstellung von Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltenden Katalysatoren.

Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltende Katalysatoren haben sich bekanntlich besonders bei der katalytischen Reduktion von Säuren, Estern, Ketonen und Aldehyden zu Alkoholen bewährt. Zur Erhöhung der Aktivität werden diesen Katalysatoren bisweilen Oxyde des Bariums, Zinks und Eisens zugesetzt.

Die Herstellung dieser Katalysatoren wird meist nach einem von Adkins angegebenen Verfahren durch Fällung von Kupfer- und Bariumsalzlösungen mit ammoniakalischer Ammoniumchromatlösung vorgenommen. Weit weniger wirksame Katalysatoren dieser Art erhält man z.B. durch Fällung von Kupferchromsalzlösungen mit Ammoniak, Alkali-lauge bzw. Alkalicarbonat oder aber durch Umsetzung von Ammoniumbichromat mit einem basischen Kupfercarbonat von der Zusammensetzung des Malachits, das durch langsame Zugabe von Alkalicarbonatlösung zu einer heissen Kupfersalzlösung hergestellt wird.

Es wurde nun gefunden, dass man Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltende Katalysatoren von besonders grosser Aktivität erhält, wenn man aus einer stark verdünnten Kupfersalzlösung bei Temperaturen zwischen etwa 0° bis etwa 50°, insbesondere bei Temperaturen zwischen 15° bis etwa 35°, durch rasche Zugabe einer Lösung von überschüssigem Alkali- oder Ammoniumcarbonat hochvoluminöses, blaues, basisches Kupfercarbonat fällt und dieses vor dem unter starker Volumenverminderung und Kohlendioxydabgabe eintretenden spontanen Übergang in das beständige grüne Malachit mit heisser Ammoniumbichromat ^{Lösung} umsetzt. Nach dem Trocknen, Pulverisieren und Erhitzen im Luftstrom (Schwarzen) des so erhaltenen Produktes erhält man einen Kupferchromkatalysator, dessen Schuttgewicht um fast 1/3 kleiner als das der gebräuchlichen Kupferchromkatalysatoren ist.

Beispiel 1: Eine Lösung von 0,5 kg Kupfersulfat in 3 L Wasser wird bei Zimmertemperatur rasch mit einer Lösung von 0,29 kg Soda in 3 L Wasser vermischt. Das dabei ausfallende blaue, basische Kupfercarbonat wird abfiltriert, ausgewaschen und in 3 L Wasser von 30-40° aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung lässt man in dünnem Strahl in eine auf

85° erwärmte Lösung von 0,27 kg Ammoniumbichromat in 1,4 L Wasser langsam einlaufen. Das so erhaltene Kupferammonchromat wird bei 100° getrocknet, pulverisiert, geschwärzt und zur Entfernung des unveränderten Chromats mit 5% Essigsäure ausgewaschen, dann wird mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Die Hydrierung⁸ von Bernsteinsäureisohexylester zum 1,4-Butandiol bei 240° und 200 atü Wasserstoffdruck unter Verwendung von 5% des in der vorbeschriebenen Weise hergestellten Katalysators verläuft mit einer um 25% höheren Geschwindigkeit als unter Verwendung der gleichen Menge des nach A d k i n s hergestellten Katalysators.

Beispiel 2: Eine Lösung von 0,5 kg Kupfersulfat in 2,5 L Wasser wird bei etwa 25-35° rasch mit einer Lösung von 3,25 kg Ammoncarbonat in 2,5 L Wasser vermischt. Das dabei ausfallende blaue Kupfercarbonat wird abfiltriert, ausgewaschen und in 3 L Wasser von 40-50° aufgeschlämmt. Diese Aufschlammung lässt man dann in dünnem Strahl in eine auf etwa 85° erhitzte Lösung von 0,27 kg Ammoniumbichromat in 1,4 L Wasser einlaufen. Die Aufarbeitung des so erhaltenen Niederschlages wird wie in Beispiel 1 beschrieben vorgenommen.

Die Reduktion von Palmitinsäure zum Cetylalkohol unter Zusatz von 5% des in der vorbeschriebenen Weise hergestellten Kontaktes bei 280° und einem Wasserstoffdruck von 200 atü verläuft mit einer um 20% höheren Geschwindigkeit als bei Verwendung der gleichen Gewichtsmenge eines nach A d k i n s hergestellten Kontaktes.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Chromoxyd und Kupferoxyd enthaltenden Katalysatoren durch Umsetzen von basischem Kupfercarbonat mit Ammonbichromat, dadurch gekennzeichnet, dass man aus einer stark verdünnten Kupfersalzlösung durch raschen Zusatz von überschüssiger Alkali- oder Ammoniumcarbonatlösung bei Temperaturen zwischen etwa 0° bis etwa 50° unbeständiges, blaues, basisches Kupfercarbonat fällt und dieses vor dem Übergang in beständiges, grünes, basisches Carbonat mit heisser Ammoniumbichromatlösung umsetzt.