

Erteilt auf Grund der Verordnung vom 12. Mai 1943  
(RGBl. II S. 150)

AUSGEGEBEN AM  
25. OKTOBER 1943

DEUTSCHES REICH

Bücherei  
Bur. Ind. Eigendom



12 JAN 1944

3656

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 740 634  
KLASSE 12g GRUPPE 1 01  
I 66345 IVb/12g

Dr. Fritz Stöwenert in Ludwigshafen, Rhein,  
ist als Erfinder genannt worden

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main

Verfahren zur Herstellung von Massen, die unlösliche Metallverbindungen,  
insbesondere Oxyde, oder Metalle in oder auf Trägerstoffen enthalten

Patentiert im Deutschen Reich vom 21. Januar 1940 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 2. September 1943

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,  
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

Bei der Einverleibung von aus Verbindungen abzuscheidenden anorganischen Stoffe in Trägerstoffe, vorzugsweise bei der Herstellung von Katalysatoren mit Trägermassen, wie  
5 Bimsstein, Kieselgel, Aktivtonerde, Glasperlen u. dgl., ist es üblich, die Trägerstoffe mit  
10 Lösungen der in Frage kommenden Verbindungen, insbesondere mit Lösungen von Metallsalzen, vorzugsweise solchen, die wie Chloride, Nitrate, Acetate, Formiate, Carbonate,  
15 Ammoniumverbindungen von Metallen oder die entsprechenden Komplexsalze einen in der Hitze leicht flüchtigen Bestandteil aufweisen, zu beladen und die Masse so hoch zu erhitzen, daß das Metall, z. B. Silber oder Quecksilber, als solches oder als Oxyd auf dem Trägerstoff hinterbleibt und gegebenenfalls das Oxyd zum Metall zu reduzieren. Dabei kann

der Trägerstoff in körniger oder stückiger Form oder auch als Pulver angewandt werden. Hierbei dient die Metallverbindung als Bindemittel für das Pulver bei seiner Verformung zu regelmäßig oder unregelmäßig geformten Stücken. Oder man behandelt den mit Metallsalzen beladenen Träger mit den üblichen Fällungsmitteln für diese Salze, z. B. Ammoniak, Natronlauge, Soda, Ammoncarbonaten u. dgl., und wäscht und trocknet die Masse. Im erstere Falle erhält man jedoch nur selten Katalysatoren von hoher Wirksamkeit, da das Erhitzen in Gegenwart einer größeren Menge des Säurerestes des Metallsalzes bzw. der beim Erhitzen frei werdenden Säure meist eine Sinterung der feinsten Poren des erhaltenen Metalloxyds oder des Trägers mit sich bringt. Außerdem sind die beim Er-

hitzen entstehenden Gase oft stark korrodierend und machen daher bei der betriebsmäßigen Erzeugung solcher Katalysatoren meist kostspielige Maßnahmen erforderlich. Die Festigkeit der erhaltenen Masse bzw. des auf dem Träger erhaltenen Oxydfilms läßt überdies vielfach zu wünschen übrig, da die frei werdenden Gase die Massen aufblasen. Das zweite der erwähnten Verfahren vermeidet diese Schwierigkeiten, hat dafür aber den Nachteil, daß der auf der äußeren Oberfläche des Trägers gebildete Hydroxydfilm die Diffusion der Lösung des Fällungsmittels in das Innere des Trägers sehr verlangsamt, so daß eine gleichmäßige Beladung des Trägers mit dem anorganischen Stoff, z. B. mit Metallhydroxyd, nicht gewährleistet ist. Ein Trocknen des Trägers mit einem Gemisch von Metallsalzlösungen und den üblichen Fällungsmitteln hat den Nachteil, daß das außerhalb des Trägers ausgefallte Hydroxyd nicht in der Lage ist, in die feineren Poren eines Trägers einzudringen.

Es wurde nun gefunden, daß sich ohne die erwähnten Schwierigkeiten Massen herstellen lassen, die unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxyde oder Metalle in oder auf Trägerstoffen enthalten, wenn man Metallverbindungen, die mit solchen stickstoffhaltigen Derivaten der Kohlensäure oder ihren schwefel-, selen- oder tellurhaltigen Analogon, bei denen mindestens eines der vorhandenen Stickstoffatome an Kohlenstoff gebunden ist, insbesondere mit Harnstoff oder dessen Abkömmlingen, unter Bildung unlöslicher Metallverbindungen zu reagieren vermögen, zusammen mit den genannten Stickstoffverbindungen in Gegenwart der Trägerstoffe bis zur Abscheidung unlöslicher Metallverbindungen erhitzt und diese gegebenenfalls in die Metalle überführt. Außer Harnstoff und dessen Abkömmlingen seien als derartige Zusatzstoffe insbesondere Ammoniumcarbonat, Urethan, Guanidin und dessen Salze, z. B. Guanidincarbonat und -ritodanid, ferner Cyanamid, Dicyandiamid, Ammoniumcyanat und -rhodanid, Melamin und Cyanursäure genannt.

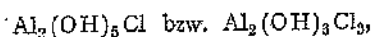
Das Verfahren ist besonders wertvoll, wenn man anorganischen Trägerstoffen Metalle oder unlösliche Metallverbindungen einverleiben will. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise Metallsalzlösungen, die mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten unter Bildung unlöslicher Verbindungen, z. B. Carbonaten, Hydroxyden oder Oxyden, zu reagieren vermögen, in der erwähnten Weise mit Trägerstoffen verarbeiten.

Als Träger, die mit den genannten Metallen bzw. Metallverbindungen beladen, überzogen oder verfestigt werden sollen, kommen indifferent oder katalytisch wirksame, dichte

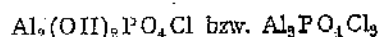
oder poröse, vorzugsweise adsorptionsfähige Substanzen verschiedenster Art in Betracht. So können Metalle in pulveriger oder stückiger Form, z. B. Aluminiumbronze, Kupfer- oder Zinkpulver, granuliertes Zink, Netze oder Spiralen aus Aluminium-, Chrom-, Molybdän- oder Platindraht, kleine Hohlzylinder aus Aluminium, Kupfer, Eisen oder Chromnickelstahl, Bleigitter oder auf dem Sinterweg hergestellte poröse Platten aus Kupfer, Eisen, Nickel oder Blei, oder auch Metalloide, wie Silicium und dessen Legierungen oder Graphit, benutzt werden. Ferner kommen feste Verbindungen, wie Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Phosphate, Silicate, Silicofluoride, Fluoride, Borate, Sulfide, z. B. des Molybdäns und Wolframs, ferner Sulfite, Sulfate, Chromate, Chromite, Molybdate, Wolframate, Silicowolframate und -phosphate oder Carbide des Siliciums und Bors sowie Komplexsalze, z. B. Kaliumaluminiumferrocyanid, in Frage. Genannt seien insbesondere auch bekannte Träger wie Koks, aktive Kohle, eng- und weitporiges Kieselgel, Bleicherde, Bauxit, Kieselgur, Si-Stoff, Bentonit, Quarz, ferner aus Siliciumfluorid gefällte Kieselsäure, Asbest, gealtertes oder nichtgealtertes Tonerdehydrat oder daraus durch Erhitzen bei Temperaturen von 200 bis 600° erhaltene Aktivtonerde, ferner Bauxit, Chromoxyd, Eisenoxyd, in der Tonerdeindustrie oder beim Chromeisenerz aufschluß anfallender sog. Rotschlamm, sowie Schlacken- oder Glaswolle, Glasperlen, poröses Glas, Porzellanstücke, Tonscherben, Bimsstein, poröser Zement usw. Kolloide Trägermassen lassen sich dabei in Form reversibler und irreversibler Sole, Gallerten und Niederschläge sowie in Form der hieraus durch Trocknen oder Glühen hervorgegangenen porösen Massen verwenden.

Die zu zersetzenden Metallsalze sollen möglichst in Form löslicher oder kolloid löslicher Metallsalze, z. B. als basische Nitrate, Chloride, Formiate, Acetate und Chloracetate oder ihrer Lösungen angewandt werden. Derartige basische Salze lassen sich von sehr vielen Metallen, besonders leicht aber von solchen Metallen herstellen, die, wie beispielsweise Aluminium, Cer, Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt, Thorium, Titan, Zirkonium, Mangan und Zinn, in drei- oder vierwertiger Form auftreten können. Es kommen aber auch basische Salze des Kupfers, Silbers, Magnesiums, Zinks, Berylliums, Vanadiums, Molybdäns, Wolframs, Urans und Bleis in Betracht. Die basischen Salze können einzeln oder im Gemisch unter sich oder mit anderen Stoffen benutzt werden. Die Herstellung der basischen Salze kann auf verschiedenen Wegen erfolgen.

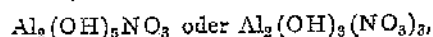
Die Verarbeitung der basischen Salze, beispielsweise solcher von der Zusammensetzung



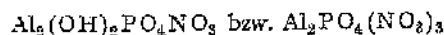
5 kann nach dem vorliegenden Verfahren wie folgt geschehen: Man vermischt Lösungen der Salze bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel Harnstoff, daß auf 1 Mol Chlor 1 bis 2 Mole, besser 1,05 bis 1,30 Mol Harnstoff  
 10 kommen; das vorhandene Chlor soll möglichst restlos in Ammonchlorid übergeführt werden. Tränkt man mit dieser Mischung den Träger und erhitzt sodann, so scheidet sich Aluminiumhydroxyd auf dem Träger ab, wäh-  
 15 rend Kohlensäure entweicht. Will man an Stelle von Aluminiumhydroxyd basisches Aluminiumphosphat auf dem Träger abscheiden, so werden die Lösungen basischer Salze erst mit entsprechenden Mengen Phosphorsäure in  
 20 lösliche Verbindungen, beispielsweise von der Formel



übergeführt, worauf in den Lösungen dieser  
 25 Phosphate Harnstoff aufgelöst und der Träger mit dem Gemisch beladen wird. Beim Erhitzen auf mäßige Temperaturen scheidet sich dann auf dem Träger unlösliches basisches Aluminiumphosphat ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{PO}_4$ ) ab,  
 30 das sich bei 300 bis 400° unter Wasserabgabe noch weiter zersetzt. Man kann auch die entsprechenden basischen Nitrate, z. B.

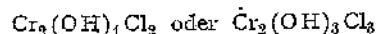


35 anwenden, diese erst mit Phosphorsäure in die löslichen Verbindungen



40 überführen und daraus mittels Harnstoffs auf dem Träger unlösliches basisches Aluminiumphosphat erzeugen. Die Lösung des basischen Aluminiumchlorides oder -nitrates kann auch  
 45 sogleich mit Phosphorsäure als auch mit Harnstoff versetzt und die Mischung zum Tränken des Trägers benutzt werden.

In den wasserlöslichen basischen Aluminiumsalzen mit 1-wertigem Säurerest, vorzugsweise Chloriden und Nitraten, kann das Aluminium durch andere Metalle, z. B. Chrom,  
 50 ersetzt werden, so daß man beispielsweise aus Salzen von der Formel



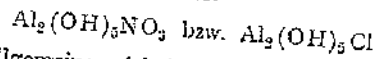
55 über die entsprechenden chlorhaltigen löslichen Phosphate auch zu chlorfreien unlöslichen basischen Phosphaten des Chroms bzw. anderer Metalle kommt. Sinngemäß kann die Phosphorsäure durch andere Säureradikale, die mit Metallen unlösliche basische  
 60 Verbindungen bilden, ersetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, unlösliche,

frisch gefällte, leicht peptisierbare Salze, z. B. Aluminiumphosphat, durch Peptisation in kolloide Lösungen überzuführen und mit diesen  
 65 Lösungen nach Zusatz von Harnstoff den Träger zu behandeln.

Es ist nicht erforderlich, daß die mit Harnstoff zu behandelnden Lösungen sauer reagieren. Auch alkalisch reagierende Lösungen,  
 70 z. B. Alkali-aluminat- oder Alkalisilicatlösungen, lassen sich mit Harnstoff zu einer Lösung vermischen, mit der man einen Träger tränken oder verkitten kann und aus der sich  
 75 beim Erhitzen Aluminiumhydroxyd bzw. Kieselsäure abscheidet. Auch wasserfreie Halogenide, z. B. des Magnesiums, Aluminiums, Titans und Siliciums können zur Umsetzung mit einer konzentrierten Lösung oder Aufschlammung von Harnstoff in Wasser oder  
 80 einem organischen Lösungsmittel, z. B. Methanol, verwendet werden, ebenso Gemische aus Kieselfluorwasserstoffsäure und entsprechenden Mengen Harnstoff, wenn man Kieselsäure dem Träger einverleiben will. An Stelle von  
 85 Harnstoff kann man seine Abkömmlinge und Anlagerungsprodukte sowie niedrigmolekulare Kondensations- und Polymerisationsprodukte als Fällungsmittel benutzen, z. B. Methylharnstoff, Methylisoharnstoff, Biuret und Dimethylolharnstoff. Diese Fällungsmittel sollen  
 90 unter den angewandten Bedingungen nicht verharzen und sich beim Erhitzen möglichst unzersetzt verflüchtigen oder sich ohne Hinterlassung von Verkokungsrückständen zersetzen. Thioharnstoff eignet sich besonders zur  
 95 Herstellung von Sulfiden, z. B. des Molybdäns, Wolframs und Chroms, beispielsweise aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, während Selenharnstoff im allgemeinen zu selenhaltigen Produkten führt.  
 100

Es ist von Vorteil, die zu tränkenden, zu überziehenden oder zu verformenden Trägerstoffe und porösen Körper mit der Harnstoff  
 105 oder Harnstoffderivate enthaltenden Metallsalzlösung zunächst bei solchen Temperaturen zu behandeln, bei denen eine Zersetzung des Harnstoffs im wesentlichen nicht erfolgt, und  
 110 dann die Masse allmählich in Gegenwart einer ausreichenden Menge Wasser auf die erforderliche Endtemperatur in einer oder mehreren Stufen bis zur Zersetzung des Harnstoffs zu erhitzen. Das Gemisch aus Harnstoff und Metallsalzlösung bzw. die gegebenenfalls entstehende Anlagerungsverbindung,  
 115 z. B. salzsaurer Harnstoff, salzsaures Guanidin usw., soll also eine möglichst klare Lösung bilden, die erforderlichenfalls in der Lage ist, auch in die feinsten Poren eines Trägers einzudringen oder einen dichten Träger auch  
 120 in dünnster Schicht zu umhüllen. Im übrigen hängt es von der Feinheit der Poren und dem Dispersitätsgrad der kolloiden Lö-

sung ab, ob ein poröser Träger nur äußerlich oder durch und durch mit der abzuschleudenden Schicht beladen wird. So sind Gemische von Harnstoff mit einer wässrigen Lösung eines basischen Aluminiumnitrats oder Chlorids von der Formel



im allgemeinen feindisperser als Erzeugnisse mit analogen hochbasischen Salzen, wie sie auf dem Wege der Peptisation erhalten werden. Letztere eignen sich daher besser zur Verfestigung von Trägermassen oder zur durchgehenden Tränken grobporiger Stoffe oder zur Abscheidung von Tonerde in den äußersten Schichten einer feinporigen Träger-substanz, während erstere zur durchgehenden Beladung feinstporiger Produkte geeignet sind. Lösungen von noch niedriger basischen Salzen als die 5/6-basischen Chloride und Nitrate oder Lösungen normaler Salze sind oft noch feindisperser als die 5/6-basischen Salze des Aluminiums, haben aber den Nachteil, daß zu ihrer Umsetzung eine erheblich größere Menge Harnstoff benutzt und eine größere Menge der bei der Zersetzung entstehenden Produkte, z. B. Ammonsalze, aus der Masse entfernt werden muß.

Bei der Anwendung brauchen die umzusetzenden Salze nicht als Lösung von gewöhnlicher Temperatur vorzuliegen. Manche Stoffe, wie kristallisiertes Aluminium- oder Kobaltnitrat, lösen sich schon bei mäßig erhöhter Temperatur in ihrem Kristallwasser. Man kann daher einen Träger beispielsweise mit einem durch Erwärmen verflüssigten Gemisch von festem Harnstoff und kristallisiertem Kobaltnitrat tränken und dann bis zur Abscheidung des Kobaltoxyds weiter erhitzen.

Die Entfernung der bei der Zersetzung mit Harnstoff entstehenden Salze kann, soweit diese wie z. B. Ammonchlorid oder -nitrat in der Wärme flüchtig sind, durch Erhitzen erfolgen, besser aber durch eine oder mehrere Waschungen, zwischen denen ein Trocknen oder Glühen stattfinden kann. Zur Entfernung der genannten Salze, aber auch von salzsaurem Harnstoff, salzsaurem Guanidin usw. kann man auch organische Lösungsmittel für diese Stoffe vorzugsweise dann benutzen, wenn das Metallhydroxyd infolge nicht allzu starken Trocknens noch wasserlöslich geblieben ist.

Das Verfahren ist auch in der Keramik oder in der Bautechnik anwendbar und auch zur Herstellung von Akkumulatorenplatten brauchbar, indem man poröse, durch Sintern von fein verteiltem Nickel, insbesondere Carbonylnickel, erzeugte poröse Nickelplatten mit einem Gemisch aus zweckmäßig basischem Nickelnitrat oder -chlorid und Harnstoff

tränkt und bis zur Abscheidung unlöslicher Nickelverbindungen erhitzt, gegebenenfalls wäscht, trocknet und gegebenenfalls glüht. Es ist auch bei der Herstellung von Substraten für Farbblacke oder von Pigmenten, z. B. mit Zirkonoxyd überzogener Tonerde, anwendbar.

In erster Linie dient das vorliegende Verfahren jedoch zur Herstellung von Aktivstoffen, Adsorbentien, Basenaustauschern, Katalysatoren und Trägermassen, insbesondere für Reaktionen, bei denen Kohlenwasserstoffe als Ausgangs- und Endstoffe auftreten, wie das Spalten, Polymerisieren oder Dehydrieren von Kohlenwasserstoffen oder die spaltende, raffinierende oder aromatisierende Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Mineralölen, die Dehydratisierung ein- und mehrwertiger Alkohole zu ungesättigten oder cyclischen Kohlenwasserstoffen, wobei die bekannten Trägermassen zusammen mit bekannten katalytisch wirkenden Stoffen, z. B. beim Spalten Verbindungen des Aluminiums, Bors, Magnesiums, Berylliums oder Mangans und bei der Druckhydrierung Schwermetallsulfide oder -oxyde, insbesondere solche der Metalle der 6. und 8. Gruppe des periodischen Systems, z. B. des Molybdäns, Wolframs, Chroms, Kobalts oder Eisens, benutzt werden. Beispiele hierfür sind das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffölen mit Tonerde enthaltenden Kieselgelkatalysatoren, die Hydrierung von Aldol zu Butylenglykol mit Chrom und Kupfer enthaltendem Kieselgel, die Hydrierung von Oxyden des Kohlenstoffs zu flüssigen Treibstoffen mit Thorium- und Kobaltoxyd enthaltendem Kieselgel oder Kieselgur, die Dehydrierung von Butan bzw. Isobutan zu Butylen bzw. Isobutylen mit Chromoxyd enthaltender Aktivtonerde. Träger und katalytisch wirkende Substanz brauchen dabei nicht immer aus chemisch verschiedenen Stoffen zu bestehen. So kann man auf Aktivtonerde, die aus gealtertem, beispielsweise nach dem Bayerverfahren hergestelltem Tonerdehydrat erzeugt ist, eine wesentlich reaktionsfähigere Tonerde abscheiden, indem man die poröse Aktivtonerde als Träger benutzt und sie mit einer gemeinsamen Lösung von basischem Aluminiumchlorid und Harnstoff tränkt, die Masse sodann auf 130 bis 300° erhitzt, mit gegebenenfalls Ammoniak enthaltendem Wasser wäscht und bei 500 bis 600° aktiviert, wobei hochaktive Tonerde auf einem weniger aktiven Tonerdeträger entsteht. Ein solcher Katalysator ist für Dehydratationen, z. B. zur Herstellung von Äthylen oder Isobutylen aus Äthylalkohol bzw. Isoburylalkohol, sehr gut geeignet.

Soll Aktivtonerde aus gealtertem (käuflichem) Tonerdehydrat unter Verformung her-

Derivaten der Kohlensäure oder ihren  
schwefel-, selen- oder tellurhaltigen Ana-  
logen, bei denen mindestens eines der vor-  
handenen Stickstoffatome an Kohlenstoff  
gebunden ist, insbesondere mit Harnstoff  
oder dessen Abkömmlingen, unter Bildung  
unlöslicher Metallverbindungen zu reagie-  
ren vermögen, zusammen mit den genann-  
ten Stickstoffverbindungen in Gegenwart  
der Trägerstoffe bis zur Abscheidung un-  
löslicher Metallverbindungen erhitzt und  
diese gegebenenfalls in die Metalle über-  
führt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch  
gekennzeichnet, daß man als Trägerstoffe

poröse, insbesondere adsorptionsfähige  
oder katalytisch wirkende Aktivstoffe und  
als umzusetzende Metallverbindungen ba-  
sische Salze, vorzugsweise basische Ni-  
trate, Chloride, Formiate und Acetate,  
von Metallen, die in drei- oder vierwertiger  
Form auftreten können, in gelöster  
Form anwendet.

Zur Abgrenzung des Anmeldungsgegen-  
standes vom Stand der Technik sind im Er-  
teilungsverfahren in Betracht gezogen worden:  
deutsche Patentschrift Nr. 376 607, 548 983;  
amerikanische Patentschrift Nr. 2 162 276.