

18. Jan. 1943

390001133

Innerssburg
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

Unser Zeichen: O.Z.13912.

Ludwigshafen/Rh., den 11. Januar 1943. Rh/K.

H. Koppke
u. Gruppe *Kopie* *10/11*

Verfahren zur Durchführung von Hydrierreaktionen.

Es ist bekannt, zur Förderung der Einwirkung von Wasserstoff auf anorganische oder organische Stoffe, z.B. auf Stickstoff zur Herstellung von Ammoniak, auf Kohlenoxyd zur Umwandlung in Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Stoffe, oder auf organische Verbindungen zur Anlagerung von Wasserstoff, Katalysatoren zu verwenden, die durch Reduktion von Verbindungen der Metalle der Eisengruppe hergestellt wurden. Dabei hat sich gezeigt, dass die so gewonnenen Katalysatoren an der Luft sehr stark Sauerstoff aufnehmen und dadurch rasch unwirksam oder überhaupt zerstört werden. Die Wirksamkeit lässt sich dann auch durch nachträgliches erneutes Reduzieren nicht mehr im vollen Umfang herstellen. Solche Katalysatoren können daher für die genannten Hydrierreaktionen nur dann mit guten Ergebnissen angewandt werden, wenn sie nach der Reduktion sorgfältig vor Luft geschützt werden.

Man hat schon versucht, diesem Übelstand in verschiedener Weise abzuhelpen. Beispielsweise hat man die Katalysatoren nach der Reduktion bei den dabei angewandten Temperaturen mit

Kohlendioxyd behandelt und sie schliesslich in einem Kohlendioxydstrom abkühlen lassen. Auf diese Weise gelang es zwar, die Sauerstoffempfindlichkeit der Katalysatoren weitgehend herabzusetzen; das schützende Kohlendioxyd verflüchtigte sich jedoch schon nach kurzer Zeit und die Katalysatoren wurden von der Luft angegriffen und unwirksam. Wollte man die Wirksamkeit erhalten, so war man gezwungen, die Katalysatoren in geschlossenen, mit Kohlendioxyd unter Druck gefüllten Behältern aufzubewahren. Um in solchen Behältern unerwünschte Drucksteigerungen bei zufälligen Temperaturerhöhungen zu verhindern, mussten diese mit besonderen Sicherheitsvorrichtungen versehen werden.

Man hat auch schon vorgeschlagen, die Katalysatoren nach der Reduktion mit inerten Gasen, z.B. Stickstoff, oder mit begrenzten Mengen Luft, gegebenenfalls nach Verringerung des Sauerstoffgehaltes durch Verdünnung mit anderen Gasen, in semipyrophore Stoffe umzuwandeln. Solche Katalysatoren sind dann zwar bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei höheren Temperaturen, z.B. 150 bis 200°, dagegen entzünden sie sich leicht. Für grosstechnische Verfahren, z.B. zur Herstellung von Ammoniak oder zur Hydrierung organischer Verbindungen, sind solche empfindlichen Katalysatoren schlecht geeignet.

Es wurde nun gefunden, dass man Umsetzungen von Wasserstoff mit anorganischen oder organischen Stoffen, insbesondere die Synthese von Ammoniak, die Anlagerung von Wasserstoff an organische Stoffe sowie die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff, ohne die Störungen, die bisher infolge Nachlassens der Wirksamkeit des Katalysators auftraten,

und ohne die umständlichen Massnahmen, die zur Fernhaltung von Sauerstoff beim Herrichten und Einbringen des Katalysators in den Reaktionsraum vorgenommen werden mussten, durchführen kann, wenn man Katalysatoren verwendet, die durch Reduktion von Verbindungen der Metalle der Eisengruppe bei etwa 300 bis 500°, Behandeln der abgekühlten Reduktionsprodukte mit schwach sauerstoffhaltigen Gasen bis zum Nachlassen oder Aufhören der Sauerstoffaufnahme und erneutes Reduzieren bei einer unter der Temperatur der ersten Reduktionsstufe liegenden, verhältnismässig niedrigen Temperatur gewonnen wurden.

Die Hydrierverfahren zeigen bei Verwendung solcher Katalysatoren, da diese ihre Wirksamkeit länger beibehalten als die in bekannter Weise reduzierten Metalle, einen besonders regelmässigen Verlauf. Sie sind auch frei von den Störungen, die bisher bei Benutzung von stückigen oder gepillten Katalysatoren leicht auftraten. Während nämlich die in bekannter Weise gewonnenen Katalysatoren wohl infolge des Wasseraustritts während der Reduktion im Reaktionsgefäss verhältnismässig leicht zerfallen und so zu Verstopfungen führen, haben die Katalysatoren nach der Erfindung eine sehr hohe Festigkeit. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sie infolge ihrer Unempfindlichkeit gegen Luft beliebig lange aufbewahrt und in geeigneter Weise für die Hydrierverfahren vorbehandelt werden können. So kann man die reduzierten und durch Behandlung mit sauerstoffhaltigen Gasen unempfindlich gemachten Stoffe ohne Schutzmassnahmen mahlen, nach ihrem Feinheitsgrad zerlegen, anteigen und in Formen pressen, worauf die erneute Reduktion erfolgt.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens nach der Erfindung besteht auch darin, dass die Reduktion der Metallverbin-

dungen zu den Metallen, die bei etwa 300 bis 500° durchgeführt werden muss, nicht im Reaktionsgefäss selbst zu erfolgen braucht, da ja die Gefahr der Selbstentzündung beim Fördern des Katalysators von der Reduktionsvorrichtung zum Umsetzungsgefäss nicht besteht. Das letztere kann daher, da die katalytischen Umsetzungen in der Regel bei Temperaturen durchgeführt werden, die erheblich unter den Reduktionstemperaturen liegen, z.B. bei 150 bis 200°, aus billigerem Werkstoff hergestellt sein als die bisher benutzten Vorrichtungen, die so gebaut sein mussten, dass darin auch die 300 bis 500° erfordernde Reduktion der Metallverbindungen durchgeführt werden konnte. Nur so war es möglich, in wirkungsvoller Weise den Einfluss der Luft auf die empfindlichen reduzierten Katalysatoren auszuschalten.

Die Durchführung der Reduktion der Metallverbindungen in einer besonderen Vorrichtung hat ausserdem den Vorteil, dass sich dabei leichter die günstigsten Bedingungen, z.B. eine verhältnismässig niedrige Schichthöhe und zur Ausschaltung des Einflusses des bei der Reduktion entstehenden Wassers auf den Katalysator ein grosses Verhältnis von Gasvolumen zu Katalysatorvolumen, einhalten lassen.

Zur Herstellung der Katalysatoren verwendet man geeignete Verbindungen der Metalle der Eisengruppe, z.B. Oxyde oder Hydroxyde von Eisen, Kobalt oder Nickel, die durch Ausfällen aus den entsprechenden Salzlösungen gewonnen sein können. Diese werden bei Temperaturen zwischen etwa 300 und 500° mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen reduziert und dann in Gegenwart eines Gases, das frei von Sauerstoff und Katalysatorgiften ist, z.B. des zum Reduzieren verwendeten Gases, auf ge-

wöhnliche Temperatur abgekühlt.

Hierauf behandelt man die Katalysatormasse mit einem Gemisch aus Wasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd oder Stickstoff oder mehreren dieser Gase mit geringen Mengen Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt beträgt zu Anfang der Behandlung weniger als 1 %, z.B. 0,5 %, in der zweiten Hälfte der Behandlungszeit kann er auf etwa 1 bis 2 % steigen. Die Konzentration ist so zu wählen, dass die Temperatur beim Durchleiten durch den Katalysator praktisch nicht ansteigt. Die Behandlung mit dem schwach sauerstoffhaltigen Gas wird solange fortgesetzt, bis die Aufnahme von Sauerstoff durch die Katalysatormasse stark nachlässt oder aufhört. Dabei wird, wie die Analyse zeigt, nur ein Teil des nach der ersten Reduktion vorhandenen Metalls, z.B. bei Kobalt und Nickel 30 bis 40 %, bei Eisen etwa 5 bis 10 %, wieder in Oxyd verwandelt.

Die so erhaltene Masse ist vollständig unempfindlich gegen Luft. Auch bei erhöhter Temperatur, z.B. 150 bis 200°, ist sie nicht pyrophor. Sie kann an der Luft beliebig lange aufbewahrt und in üblicher Weise gemahlen, angeteigt und auf Formstücke, z.B. Pillen, verarbeitet werden.

Vor der Verwendung für die genannten Umsetzungen wird der Katalysator im Reaktionsraum selbst durch Behandlung mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen erneut reduziert. Die Temperatur wird dabei jedoch tiefer gehalten als bei der ersten Reduktion, vorteilhaft bei etwa 150 bis 250°. Die Reduktion erfolgt wesentlich schneller als die übliche Reduktion von Metalloxyd zu Metallen. So wird z.B. in einem Ammoniakofen, der mit einem gemäss der Erfindung vorbehandelten, noch zu reduzierenden Katalysator beschickt ist, schon nach einem Tag Ammoniak erzeugt, während bisher der gleiche Ofen

allein 4 bis 5 Tage für die Reduktion des Eisenoxyds benötigt wurde und also solange für die Produktion ausfiel. Eine Reduktion des Oxyds ausserhalb des Ammoniakofens kam aber wegen der alsdann erforderlichen, durch die leichte Entzündbarkeit der reduzierten Metalle bedingten, umständlichen und doch nur begrenzt wirksamen Massnahmen nicht in Betracht.

Hydrierreaktionen, die durch die Verwendung der gemäss der Erfindung aus Verbindungen der Metalle der Eisengruppe hergestellten Katalysatoren begünstigt werden, sind z.B. die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan, von Phenol, Kresol oder Xylenol zu den entsprechenden Cyclohexanolen, von Brenzkatechin zu Cyclohexandiol, von Anilin zu Cyclohexylamin und von Acetaldehyd zu Äthylalkohol. Auch die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen, ^{die} insbesondere auch zur Umsetzung geringer Kohlenoxydgehalte bei der katalytischen Reinigung von Ausgangsgasen für die Ammoniaksynthese oder bei der Reinigung von Wasserstoff eine Rolle spielt, verläuft besonders vorteilhaft, wenn Katalysatoren verwendet werden, die gemäss der Erfindung hergestellt wurden.

Beispiel 1.

Ein aus einer Lösung von Nickel- und Aluminiumnitrat ausgefälltes Hydroxyd wird bei etwa 150° getrocknet und dann bei etwa 325° mit Wasserstoff reduziert. Die teils pulverige, teils stückige Masse wird nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur mit einem im wesentlichen aus Stickstoff bestehenden Gas, das 0,7 % Sauerstoff enthält, behandelt. Nach etwa 5 Stunden wird kein weiterer Sauerstoff mehr aufgenommen; 35 % des vorhandenen metallischen Nickels wurden dabei oxydiert.

Die gegen Luft unempfindliche Masse wird zu Pillen gepresst.

und in ein Reaktionsgefäß eingebracht, in dem sie bei etwa 150° mit Wasserstoff reduziert wird. Über den so behandelten Katalysator leitet man bei 140 bis 160° je cbm Katalysator stündlich etwa 800 cbm mit Phenol gesättigten Wasserstoff. Durch Abkühlen des Gasgemisches erhält man mit einer Ausbeute von mehr als 99 % Cyclohexanol. Verwendet man statt Phenol Kresol oder Xylenol, so erhält man mit etwa gleicher Ausbeute Methylcyclohexanol bzw. Hexahydroxylenol.

Beispiel 2.

Ein Oxydgemisch, das durch Zusammenschmelzen von metallischem Eisen mit Aluminiumoxyd im Sauerstoffstrom hergestellt wurde, wird in der in Beispiel 1 angegebenen Weise reduziert und mit sauerstoffarmem Gas oxydiert. Über die dabei erhaltene Katalysatormasse leitet man, nachdem sie erneut bei etwa 150° mit Wasserstoff reduziert wurde, unter einem Druck von 220 at stündlich je Raumteil Katalysator 10 000 Raumteile (bezogen auf Normalzustand) eines Gases, das neben 96,2 % Wasserstoff 2 % Stickstoff, ~~1 % Methan, 0,4 % höhere Kohlenwasserstoffe, 0,2 % Kohlendioxyd und 0,2 % Kohlenoxyd~~ enthält. Der Kohlendioxydgehalt geht dabei auf 0,003, der Kohlenoxydgehalt auf 0,02 zurück. Zwei Drittel der Kohlenwasserstoffe werden in leicht kondensierbare sauerstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Beispiel 3.

Über den in Beispiel 2 beschriebenen Katalysator leitet man unter einem Druck von 200 at bei 200° je Raumteil 10 000 Raumteile (bezogen auf Normalzustand) Wasserstoff, der mit 0,9 % Kohlenoxyd und 0,07 % Kohlendioxyd verunreinigt ist. Das austretende Gas enthält nur noch je 0,003 % Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Beispiel 4.

10 000 Raumteile (bezogen auf Normalzustand) Synthesegas für die Ammoniakherstellung mit 0,011 % Kohlenoxydgehalt werden stündlich bei 200° unter einem Druck von 200 at über einen Raumteil des nach Beispiel 2 hergestellten Katalysators geleitet. Das Endgas enthält nur noch 0,002 % Kohlenoxyd.

Patentanspruch.

Verfahren zur Durchführung von katalytischen Hydrierreaktionen, dadurch gekennzeichnet, dass man Katalysatoren verwendet, die durch Reduktion von Verbindungen der Metalle der Eisengruppe bei 300 bis 500°, Behandeln der abgekühlten Reduktionsprodukte mit schwach sauerstoffhaltigen Gasen bis zum Nachlassen oder Aufhören der Sauerstoffaufnahme und erneutes Reduzieren bei einer unter der Temperatur der ersten Reduktionsstufe liegenden Temperatur gewonnen wurden.

I.G.FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT