

159002578

3042-160
30/9.02

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

J 68066 IV L/129
23.10.40

Unser Zeichen: O.Z.12413.

Ludwigshafen a.Rh., den 22. Oktober 1940 J/R.

Erfinder:
W. Markies,
W. Hill.

Geheim!

1. Die Erfindung ist geheimnisvoll im Sinne des Patentrechts zu behandeln, bei Veröffentlichung ist die Erfindung zu verschleiern.
2. Die Erfindung ist geheimnisvoll zu behandeln, bei Veröffentlichung ist die Erfindung zu verschleiern.
3. Die Erfindung ist geheimnisvoll zu behandeln, bei Veröffentlichung ist die Erfindung zu verschleiern.

Phosphorsäurehaltige Katalysatoren.

Bei der Trocknung von Katalysatoren, die Phosphorsäure auf Träger aufgetragen oder mit anderen festen Zusätzen vermischt enthalten, tritt sehr leicht eine Korrosion der für die Katalysatoren verwendeten Unterlage ein. Auch bei Anwendung von Blechen aus Aluminium als dem noch korrosionsbeständigsten Metall als Unterlage führt die Einwirkung der Phosphorsäure mit der Zeit zur Zerstörung der Bleche. Nichtmetallische korrosionsfeste Stoffe, wie Glas und Porzellan, und mit Schutzüberzügen versehene Metalle, z.B. mit Phenol-Formaldehyd-Harz überzogenes Eisenblech, bewirken eigenartigerweise oft die Bildung einer pulverförmigen Masse anstelle der gewünschten festen Katalysatorstücke. Diese Masse muss dann nochmals fein gemahlen und zu Pillen gepresst werden, wobei an der Pillenpresse Korrosionserscheinungen auftreten. Auch soweit auf einem mit Phenol-Formaldehyd-Harz überzogenen Eisenblech der Katalysator noch in Form von Stücken erhalten wird, haben diese gewöhnlich eine geringere Festigkeit als die auf Aluminiumblechen getrockneten Stücke der gleichen Zusammensetzung.

Es wurde nun gefunden, dass auch auf korrosionsfesten Unterlagen phosphorsäurehaltige Katalysatoren unter Bildung fester Stücke getrocknet werden können, wenn man auf die Unterlagen vor dem

Auftragen des zu trocknenden Katalysators eine sehr geringe Menge eines z.B. als Pulver, Bronze oder Flitter oder in Form dünner Blättchen oder Folien vorliegenden reduzierenden Metalls aufbringt, z.B. dadurch dass man die Unterlage einfach mit dem Metall bestreut oder mit dünnen Stücken des Metalls, insbesondere mit Folien, belegt. Es genügt schon eine sehr geringe Menge, z.B. auf eine Unterlage von 1 qm Fläche 1 g Metallpulver, das durch Pinseln gleichmässig verteilt werden kann. Man kann das zuzusetzende Metall auch anders zuführen, z.B. es vor, während oder nach dem Aufbringen der zu trocknenden Katalysatormasse auf die Unterlage in diese Masse eintragen. Nimmt man eine etwas grössere Menge Metall, z.B. in Form von Pulver, oder belegt man vorteilhafter die Unterlage mit Blechstücken oder Folien aus diesem Metall, z.B. aus Aluminium, so kann man auch Unterlagen aus Aluminium oder anderen an sich leicht korrodierbaren Metallen verwenden, ohne dass die Unterlagen zerstört werden. Die zugesetzten Metalle lösen sich unter Gasbildung ganz oder teilweise auf.

Als feinverteilte Metalle kommen für den genannten Zweck insbesondere Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium und Eisen sowie elementares Silicium für sich oder in Form von Legierungen oder Mischungen in Betracht.

Die übrige Herstellung und die Trocknung der phosphorsäurehaltigen Katalysatoren auf den Unterlagen kann in beliebiger Weise erfolgen. Als Träger für die Phosphorsäure kann man an sich für diesen Zweck bekannte grossoberflächige Stoffe, wie Kieselgur, Kieselgel, Asbest oder auch aktiver Holzkohle verwenden. Als andere feste Zusatzstoffe kommen u.a. Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Zinkoxyd, Kieselsäure und Cadmiumoxyd und die entsprechenden Phosphate, wie

Silicophosphate, Zinksilicophosphate und Cadmiumphosphate in Betracht. Besonders vorteilhaft ist die beschriebene Art der Trocknung bei Katalysatoren mit Zusätzen von Zinkoxyd. Als sehr zweckmässig haben sich Katalysatoren erwiesen, die als Zusatz Zinkoxyd in einer solchen Menge enthalten, dass die Phosphorsäure in einem Überschuss (von z.B. 10 bis 30%) über die zur Bildung des sekundären Zinkphosphats erforderlichen Menge vorliegt. Diese Katalysatoren trocknet man zweckmässig bei mässig erhöhten Temperaturen bis zu etwa 180°, vorzugsweise nicht über 150°, auf einen etwa 4% nicht unterschreitenden Wassergehalt, z.B. auf einen Wassergehalt von 4,5 bis 12% und am besten von 5 bis 8%. Bei Katalysatoren, die neben dem Zinkoxydzusatz noch wesentliche Mengen Kieselgur enthalten, kann man sehr vorteilhaft Gemische mit etwa 5 bis 40 Gew.-% Kieselgur mit 5 bis 30% Zinkoxyd und 55 bis 90% Phosphorsäure verwenden und diese bei etwa 130 bis 500° zur Verfestigung trocknen. Ist die Gesamtmenge des Zinkoxyds in den zuletzt genannten Katalysatoren hoch, z.B. über 25%, so wählt man zweckmässig eine 160° nicht überschreitende Temperatur. Bei niedrigerem Zinkoxydgehalt kann man auch höhere Trocknungstemperaturen anwenden, insbesondere wenn der Anteil an silikatischem Träger erheblich ist. Einen mehr als 15% Kieselsäure enthaltenden Katalysator kann man z.B. vorteilhaft bei 300° und ohne Schädigung auch bei wesentlich höheren Temperaturen, z.B. bei 400°, trocknen.

Beispiel 1.

4
2,2 kg Zinkoxyd werden mit 1,2 Litern Wasser in einem mit einem Rührer versehenen Mischer 10 Minuten vermischt. Hierauf lässt man unter fortgesetztem Rühren in einem 1/2 cm dicken Strahl 0,8 Liter 70%ige Phosphorsäure zulaufen, drosselt dann den Zulauf auf etwa die

halbe Zulaufgeschwindigkeit und lässt noch rund 1,1 Liter zufließen. Danach lässt man bei wieder vollem Strahl etwa 0,8 Liter zufließen, wobei der Rührer beschleunigt wird. Man rührt dann das Ganze zur Homogenisierung noch weitere 3 Minuten und lässt anschliessend die erhaltene sahnartige Flüssigkeit durch eine im Boden des Mixers befindliche Ablassöffnung bei laufendem Rührer auf ein mit Phenol-Formaldehyd-Harz überzogenes Eisenblech von 1 qm, das mit 2 g Zinkstaub gleichmässig eingestäubt ist, zu einer Schicht von 3 cm Dicke auslaufen. Nach 14-stündigem Trocknen bei 140° erhält man eine katalytisch hochwirksame Masse, die noch einen Wassergehalt von 6% besitzt und an Festigkeit einer in gleicher Weise hergestellten und auf Aluminiumblechen getrockneten nicht nachsteht.

Beispiel 2.

750 g Zinkoxyd werden mit 750 g Kieselgur und 330 ccm Wasser in einem Mischer gemischt. Zu der erhaltenen homogenen pastenartigen Masse lässt man 2,775 Liter Phosphorsäure von der Dichte 1,7 bei laufendem Mischer zufließen, wobei sich das Gemisch durch die stattfindende Umsetzung vorwärmt. Nach Zugabe von 1 g Aluminiumbronze in die Masse homogenisiert man das Ganze noch 2 Minuten durch weiteres Rühren und lässt dann die erhaltene sahnartige Flüssigkeit auf geriffelte, mit Phenol-Formaldehyd-Harz überzogene Eisenbleche von 1 qm Fläche ausfließen. Nach Erhitzen auf 300° erhält man feste dreieckige prismatische Körper von hoher katalytischer Wirksamkeit.

Beispiel 3.

Man mischt 1345 g Zinkoxyd mit 345 g Kieselgur, 200 g Abrieb aus einem vorhergehenden Ansatz und 600 ccm Wasser in einem Knetter und lässt zu der Mischung unter fortgesetztem Rühren 2,28 Liter

85%ige Phosphorsäure zulaufen. Hierauf homogenisiert man den erhaltenen Brei noch 2 Minuten lang, lässt ihn dann auf ein ungefähr 1 cm grosses Aluminiumblech auslaufen, das mit 20 g Aluminiumfolie bedeckt ist, und trocknet anschliessend bei 150° 44 Stunden lang. Man erhält einen harten Körper, der sich leicht vom Aluminiumblech abheben lässt. Das Blech zeigt keine Korrosionserscheinungen.

Patentansprüche.

- 1.) Verfahren zur Herstellung fester phosphorsäurehaltiger Katalysatoren, die neben der Phosphorsäure Träger oder andere feste Zusatzstoffe enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man sie auf korrosionsfesten oder korrodierbaren Unterlagen in Gegenwart zusätzlicher reduzierender Metalle trocknet.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als reduzierende Metalle Zink, Cadmium, Aluminium, Magnesium oder Silicium verwendet.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Masse, die neben der Phosphorsäure als Zusatz Zinkoxyd in einer solchen Menge enthält, dass die Phosphorsäure im Überschuss über die zur Bildung von sekundärem Zinkphosphat notwendige Menge vorhanden ist, bis auf einen etwa 4% nicht unterschreitenden Wassergehalt, vorzugsweise auf einen Wassergehalt von 5 bis 8%, trocknet.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man Gemische, die 5 bis 40% Kieselgur mit 5 bis 30% Zinkoxyd und 55 bis 90% Phosphorsäure enthalten, bei Temperaturen zwischen 130 und 500° trocknet.