

893

Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese

Von allen Kontakten für die verschiedensten Hydrierungen haben die Katalysatoren zur Treibstoff-Synthese das grösste Anwendungsgebiet gefunden. Auf Grund günstigster Ausbeuten gab man bislang dem Kobalt-Katalysator den Vorzug, zumal es hierdurch möglich war, ohne erhöhten Druck zu arbeiten. Nichtsdestotrotz sind die Bestrebungen dahingegangen, einen gewissen Druck in Kauf zu nehmen, dafür aber Kontakte zu finden, welche auf der Eisenbasis ein erfolgreiches Arbeiten gewährleisten.-

Die hier vorliegende Erfindung hat den Zweck, solche Kontakte, insbesondere der gesamten Metallgruppe Kobalt-Nickel-Eisen, herzustellen, die eine bisher unerreichte Oberflächenwirkung in sich bergen. Gerade der nach der weiter unten folgenden Beschreibung herzustellende Katalysator ergibt, infolge seiner Feinstverteilung des Wirkstoffes, unübersehbare Möglichkeiten der Anwendung, nicht nur bei der Synthese der Treibstoffe, bzw. der Katalyse der angrenzenden Gebiete, sondern auch bei gewissen anderen Hydrierungen, z.B. derjenigen von pflanzlichen und tierischen Ölen.-

Besondere Aufmerksamkeit ist der Auswahl der in Ansatz zu bringenden Metalle zu widmen. So kann nachgewiesen werden, dass das erhöhte Erhalten eines Katalysators auf der Eisen-Grundlage aus einem Grunde geschah, der bislang noch von keiner Seite festgestellt wurde. Nächstehend die wesentliche Beobachtung: Ein Kontakt auf der Eisen-Grundlage zeigt dann ein erhöhtes Nachlassen der Wirksamkeit, wenn der Eisen Ausgangsstoff in bezug auf den Phosphor-Gehalt zu hoch ankommt. Als erstes Merkmal dieser Erfindung wird diese Tatsache herausgestellt und demzufolge ein Eisenstoff zur Kontaktherstellung ausgewählt, welcher möglichst phosphorarm ist. Nebenher muss auch auf die anderen, bekannten Schädlinge geachtet werden, wie insbesondere bei Kobalt, oder Nickel. Die endgültige Zusammensetzung der für den Kontakt anzusetzenden Metalle ist davon abhängig, welche Endserzeugnisse man bei der Katalyse zu erhalten wünscht. Die Herstellung der Kontakte geschieht, wie folgt: Das als Ausgangs-Rohstoff der infrage kommenden Synthese bestimmte Hauptmetall, -wie Eisen, oder Nickel, oder Kobalt, entweder rein, ohne Zumischung anderer metallischer Stoffe, - oder, je nach der Art der Hydrierung, mit gewissen Anteilen von anderen Metallen/Legierungen vereinigt, muss vor der Auflösung in z.B. verdünnter Salpetersäure, mindestens auf die Reinheit untersucht werden. Es müssen vor allem Phosphor, Arsen, Schwefel, Kalk, fehlen, d.h. bei einem evt. Vorhandensein durch Fällung ausgeschieden werden, um reinste metallische Lösungen für die Weiterbehandlung zur Verfügung zu haben. Die Selbsterstellung

.2.

der reinsten Lösungen liegt im Interesse der Kontakthersteller, um in den Metallen selbst alle Fehlerquellen auszuschließen/schalten.

Als weiteres Merkmal dieser Erfindung wird hervorgehoben: Die aufzulösenden Metalle, am zweckmässigsten in Nitratform, werden dienlicherweise vor der Überführung in die Laugen/Salz-Form geglüht, am besten und sichersten etwa 50° C unter dem Schmelzpunkt der in Betracht kommenden Metalle/Legierungen und zwar mindestens eine Stunde. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass derartig vorgeglühte Metalle bei dieser Art der Glühung -genügend hoch und lange durchgeglüht- Stoffe abgeben, deren Verbleiben im Metall die Wirksamkeit der Kontakte beeinträchtigen. Der Bezug anderer, als der im eigenen Betrieb hergestellter Nitrats ist unzweckmässig.- Nachdem die somit reinsten Nitrat-Lösungen vorliegen, stehen sie zur Kristallisation und zur späteren Mischung beliebig zur Verfügung.-

In 1000 cm³ kochendem Wasser werden -je nach Synthese- aufgelöst:

- alles in Kristall-Nitrat-Form -

200 bis 300 g/l je Hauptmetall

Kobalt, oder Nickel, oder Eisen,

ferner gegebenenfalls

0 bis zu 40 g/l höchstens je aktivierendes Zusatzmetall, oder je

Zusatz-Legierung,

indessen keinesfalls mehr als insgesamt 60 g/l Nebenmetall, oder Neben-Legierung, zum oben erwähnten Hauptmetall.-

Diese Lösung steht zur späteren Aufarbeitung bereit.-.

Als Trägersubstanzen sind Kieselgur, Bimsmehl, Aktivkohle, und andere Trägerstoffe verwendbar, wobei dem Kieselgur der Vorsug gegeben wird. Als drittes Merkmal der vorliegenden Erfindung findet der Gedanke Erwähnung, zur Erreichung einer möglichst grossen Oberflächenwirkung des Kontaktstoffes auf die Oxalatform zu gehen, weil die Metall-Oxalate bei der durch die Reduktion stattfindenden Zersetzung eine unerhört feinste Verteilung auf die Trägersubstanz ergeben. Durch eine Präparation des Trägerstoffes, z.B. der Kieselgur mit Oxalsäure, unter gleichzeitiger Einleitung von Luft, oder Sauerstoff, möglichst feinst verteilt durch Filterkerzen, wird die Oberfläche der Kieselgur vergrössert, aktiviert, wodurch dem später nachfolgenden Metall-Oxalat-Niederschlag eine grössere Aufnahmefähigkeit verliehen wird. Zunächst wird nur soviel Oxalsäure gelöst, als zum Aufschluss und zur Oberflächen-Aktivierung des Trägerstoffes, wie z.B. Kieselgur, Bimsmehl, genügt. Nach einem Kochen von etwa 15 bis insgesamt zu 60 Minuten, unter gleichzeitiger Einführung von Luft, oder Sauerstoff, durch Filterkerzen, wird, wenn der Aktivierungspunkt erreicht ist, gestoppt und ausserdem dann noch so viel Oxalsäure in Überschuss zugegeben, welche nicht der Theorie nach, sondern der Praxis nach

genügend groß ist, auch die letzten Metallsuren, ⁰⁸³⁷⁰⁸⁹⁵ Metall-
Inhaltes der schon nebenher bereitgestellten Metallnitate als Metall-
Oxalate auszufüllen. Nunmehr wird diese stufenweise erzielte Lösungs-
Masse: Oxalsäure, aktivierte Kieselgurmasse, mit freier Oxalsäure,
-genügend groß, um die Metallnitate völlig zu fällen- in die bereits
erwähnten Metall-Nitrat-Lösungen ganz langsam eingerührt, zum Wieder-
schlagen der gelösten Metalle auf die Trägermasse, n.B. Kieselgur.
Als weiteres Merkmal der Erfindung: Die so entstandenen Roh-Kontakt-
Masse wird alsdann am sichersten -wegen der Schwefel- und Kalk-Ein-
schleppungsgefahr durch die Auswaschung mit gewöhnlichem Leitungswasser
- mittels Kondenswasser, kochend, mehrfach ausgewaschen, der bekannten
Kürnung unterworfen und endlich zweckmäßigerweise im Vacuum-Schrank
keineswegs über 100° C (40 - 50 mm Wasserschale) getrocknet. Von dem
Vacuum-Schrank wird der vorgetrocknete Kontaktstoff unter den übli-
chen Schutzmassnahmen in die Kontaktöfen eingesetzt, um ihn nunmehr der
Reduktion zum Wirkstoff zu unterwerfen.

In der Synthese gibt es Fälle, wo vollständige, oder unvollständige
Metallbildungen durch Reduktionen angestrebt werden. Nach diesen Kon-
takt-Forderungen richtet sich auch die Durchführung der Reduktion als
solcher.

Bei vollständiger Reduktion der Metall-Oxalate zu Metall, wird in der
allgemein verbreiteten Form mit Wasserstoffgas gearbeitet, wobei die
heftige Gasbildung die Zersetzung der Metall-Oxalate begünstigt und die
grösste Verteilung des Wirkstoffes verursacht.

Für denjenigen Fall, dass nicht der gesamte Metall-Inhalt im Salz, n.B.
der des Eisens, reduziert werden soll, wird der Kontakt einer Behand-
lung mit Holzkohlengas unterworfen, wobei die Beobachtungs-Tatsache
ausgenutzt wird, dass das Holzkohlengas vorzugsweise das Eisensalz nur
unter besonderen Voraussetzungen, die dann bewußt nicht innegehalten
werden, reduziert. Selbstverständlich kann auch zur nur teilweisen Re-
duzierung des Metallsalzes Wasserstoffgas herangezogen werden und zwar
in dem Umfange, als die einzusetzende Menge dem Soll der Praxis im Sinne
dieses Gedankenganges entspricht.

Gewisse Hydrierungs-Zwecke, wie z.B. die der Härtung von pflanzlichen
und tierischen Ölen, machen es notwendig, die Eisen-Grundlage evtl. zu
verlassen, und zwar zu Gunsten des Nickels, oder gar des Kobalts.

Aehnliche Wirkungen, wie sie hier an Hand der Oxalate beschrieben wur-
den, lassen sich auch mit der entsprechenden Gruppe der Formiat-Salze
und Ameisensäure erzielen, doch dürfte man der Oxalat-Arbeitsweise den
Vorzug geben.-.

Patentansprüche :

700838 08.9.

- 1.) Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für die Synthese, dadurch gekennzeichnet, dass zur Eisen-Metallsalz-Herstellung nur von einem phosphorarmen Eisen - Rohstoff ausgegangen wird.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1.) dadurch gekennzeichnet, dass die zur Synthese benötigten Metalle oder Metall-Legierungen vor der Auflösung zwecks Herstellung von Metall-Salzen einer Vorbehandlung durch Elektrolyse unterworfen werden, dass sie genügend hoch und lange gelöst werden.
- 3.) Verfahren nach den Ansprüchen 1.) und 2.) dadurch gekennzeichnet, dass die zu verwendenden Katalysatorträger, wie z.B. Kieselgur, oder andere Trägerstoffe, durch einen Anschluss mit Oxalsäure, unter gleichzeitigem Einleiten von Luft, oder Sauerstoff, so lange unterworfen werden, bis der Trägerstoff in dem gewünschten Umfange an der Oberfläche aufnahmefähiger, aktivierend, gestaltet ist.
- 4.) Verfahren nach den Ansprüchen 1.) bis 3.) dadurch gekennzeichnet, dass die zur Synthese bereitgestellten Metallsalz-Lösungen mit Hilfe der in diese Lösungen einzuführenden Masse: Kieselgur-Oxalsäure ausgefällt werden, zur Gewinnung der zur weiteren Aufarbeit der Kontaktmasse besonders günstigen Metall-Oxalate.
- 5.) Verfahren nach den Ansprüchen 1.) bis 4.) dadurch gekennzeichnet, dass die nach den Ansprüchen 1.) bis 4.) erhaltene Roh-Kontakt-Masse nur mit Kondenswasser, möglichst kochend, ausgewaschen wird, wegen der bei Anwendung gewöhnlichen Leitungswassers sonst auftretenden erneuten Einschleppungsgefahr von z.B. Schwefel, Kalk.
- 6.) Verfahren nach den Ansprüchen 1.) bis 5.) dadurch gekennzeichnet, dass die nach den Ansprüchen 1.) bis 5.) erhaltene Kontaktmasse, je nach Erfordernis, mit Wasserstoffgas vollständig, oder unvollständig, - im letzteren Falle vornehmlich mit Holzkohlengas- reduziert wird.
- 7.) Verfahren nach den Ansprüchen 1.) bis 6.) dadurch gekennzeichnet, dass anstatt der Oxalsäure, zur direkten Ausfällung das neutrale, formiatsaure Salz, oder bei einer Fällung der Metallsalz-Lösungen mit Soda, oder dergl. Fällmittel, die Ameisensäure zur Herstellung der später zu reduzierenden Metall-Formiate genommen werden.--

Müller, Kros

Zweck: nicht bestimmt gegeben Aure Katal. Chemie

einmalig ^{1t} bis 500 kg aus 1 Prov.

Sonstige Bewirtschaftung: Menge im Lager 46/100.

Fremdmenge vorhanden, unter die Jahre verteilt.

La besser: 1 t normaler glatt!!

Ca-Hydrat andere Fabrikate, [↑] Oxid mehr
500 kg " zu machen

Ca-Oxydation restlos bestrahlt, bei Ca restlos gegeben

Neu: Best mit mehr La in Mischung Ca (20-35%)
874+82

Karbonat mit wenig Alkali (> 5%) möglich
↓ Ca wenig, La mehr Alkali

Ca-Oxydhydrat 99 in Drauseubung auf Lager: 500 kg
" 80-85 einfacher herzustellen: grobporig

Reinheit: Keine Metalle Cl, P, S. ^{Best: La}
erwünscht. — — — — — Stg: 1-5% ^{unw.}

Im Ca-Oxydhydrat 80-85 Kostet das kg Gesamtwert
80

Laufende Werk angeordnet
Freigabe bis zu 1000 t wahrscheinlich.

Preis 16.7.43. ~~Alkali~~ Opt. 2.3. Grünthal.

889E

Hr. Meyer-Oswald:

am besten, sowohl Ra u Ca, weil
dadurch besserer Nutzen möglich.

verarbeitet:

Probe Gerüst, H 88 senden