



AUSGEGEBEN AM  
5. MAI 1944

REICHSPATENTAMT  
PATENTSCHRIFT

№ 745 752

KLASSE 12g GRUPPE 4 01

I 57630 IVb/12g

I. G. Farbenindustrie AG. in Frankfurt, Main\*)

Herstellung poröser, insbesondere für Adsorptions- oder katalytische Zwecke  
geeigneter aktiver Massen

Patentiert im Deutschen Reich vom 16. Juli 1933 an

Patenterteilung bekanntgemacht am 16. Dezember 1943

Das Patent 742 304 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser kolloidal löslichen Hydroxyden oder haltbaren kolloiden Lösungen dieser, bei dem man Salze der dreiwertigen Metalle und Mittel, die diese Salze unter Hydroxydbildung zu zersetzen geeignet sind, in etwa stöchiometrischem Verhältnis, zweckmäßig in mehreren Stufen, aufeinander einwirken läßt, die Hydroxyde bzw. hydroxydhaltigen Gemische einer Behandlung mit Peptisationsmitteln und einer schonenden Wasserentziehung unterwirft und eine Befreiung der erhaltenen Produkte von bei der Zersetzung entstandenen Salzen in irgendeinem auf die Fällung folgenden Abschnitt des Verfahrens vornimmt.

Es wurde nun gefunden, daß man die nach dem genannten Verfahren erhältlichen Hydroxyde dreiwertiger Metalle, insbesondere die des Aluminiums, Eisens oder Chroms, in vorteilhafter Weise als Ausgangsstoffe oder als Bindemittel bei der Herstellung poröser aktiver, insbesondere für Adsorptions- oder katalytische Vorgänge geeigneter Massen verwenden kann, wenn man die Hydroxyde bzw. die sie enthaltenden Massen einer das Hydr-

oxyd unlöslich machenden Behandlung unterwirft.

Die festen und flüssigen Sole und Gallerten hinterlassen nämlich bei Zusatz geeigneter Elektrolyte oder bei sehr scharfem Trocknen, z. B. bei 400°, bei längerem Trocknen auch unterhalb dieser Temperatur, z. B. bei 200° C, Trockenrückstände, die sich in Wasser nicht mehr lösen, sog. nicht umkehrbare (irreversible) Gele.

Diese Gele besitzen ein hohes Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe, Gase und Dämpfe und können als Katalysatoren, z. B. zur Herstellung von Aminen, oder als Reinigungsmassen oder als Träger dafür, ferner für die Reinigung von Ölen und Kohlenwasserstoffen, z. B. Benzinen, zur Entschwefelung von Gasen und Flüssigkeiten, zur Reinigung und Klärung sowie Entkieselung und Entchlorung von Wasser, ferner als Basenaustauscher oder Träger für basenaustauschende Stoffe, verwendet werden. Zu den gleichen Verwendungszwecken kann man auch dichte oder poröse Trägerstoffe, z. B. Glasperlen, Bauxit, aktive Tonerde, Kieselgel, Bimsstein, Ton, Basenaustauscher usw., oberflächlich mit

\*) Von dem Patentsucher ist als der Erfinder angegeben worden:

Dr. Fritz Stöwener † in Ludwigshafen, Rhein

einem Film aus Tonerdesol, Eisenhydroxydsol u. dgl. überziehen bzw. den Träger damit tränken und gegebenenfalls hinterher den Film durch Einwirkung von Elektrolyten oder durch scharfes Erhitzen unlöslich machen.

Die Sole bzw. Gele eignen sich ferner als Bindemittel bei der Verformung von Bleicherde, Kieselfug, aktiven Stoffen, z. B. Aktivkohle, Gelen, Basenaustauschern, Katalysatoren usw., oder von Ausgangsstoffen für Katalysatoren oder Entschwefelungsmassen, z. B. sog. Retschlamm, indem man diese Stoffe zusammen mit den Solen und mit einer geeigneten Menge Wasser in der Kugelmühle mahlt, die Masse formt, trocknet und durch Erhitzen aktiviert, wobei gegebenenfalls auch eine Waschung eingeschaltet werden kann. Beispielsweise ist eine Masse aus Aktivkohle und Aktivtonerde für Adsorptionszwecke, Reinigungszwecke, Entfernung organischer Schwefels aus Gasen oder als Träger für katalytisch wirkende Substanzen, z. B. Phosphorsäure für die Polymerisation von Olefinen und anderen Polymerisationsverfahren, gut geeignet.

Abgesehen von dem sehr geringen Preis, zu welchem die nach der vorliegenden Erfindung zu benutzenden Hydroxyde hergestellt werden können, ist auch ihre Verarbeitung bzw. diejenige der sie enthaltenden Massen äußerst einfach und bequem. Der Wasserbedarf zur Erzielung gut verformbarer Massen ist nur sehr gering, so daß das spätere Trocknen der Erzeugnisse nur einen kleinen Wärmeaufwand erfordert. Dabei ist die Bildsamkeit der hydroxydhaltigen Massen ganz ausgezeichnet.

Die fertigen Katalysatoren und Adsorptionsmassen zeichnen sich durch eine überaus große Festigkeit aus, so daß selbst bei der Handhabung sehr großer Mengen praktisch überhaupt kein Abrieb stattfindet. Massen, welche überwiegend oder ausschließlich aus den Hydroxyden bzw. deren Folgeprodukten bestehen, haben eine ganz außerordentlich große Wirksamkeit.

Nach bekannten Versuchen, bei denen Aluminiumoxydsolhe beim vorsichtigen Eintrocknen reversible Gele lieferten, lag der Schluß nahe, daß sich aus den Solen bei hinreichend starkem Erhitzen unlösliche Rückstände bilden. Dies besagte aber noch nichts über die Möglichkeit, aus den nach Patent 742 304 zugänglichen Hydroxyden vorzügliche aktive Massen zu erhalten, die den nach bisher bekannten Verfahren zugänglichen aktiven Massen (vgl. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 35b, 8. Auflage, 1934, S. 101, zweiter Absatz) an Wirksamkeit oder mechanischer Festigkeit und Formbeständigkeit überlegen sind.

### Beispiel 1

Ein nach dem Verfahren des Patents 742 304 durch Fällung von Aluminiumnitrat mit Ammoniak und Peptisieren des als Zwischenprodukt erhaltenen reaktionsfähigen Aluminiumhydroxyds mit etwa 1 bis 2% der stöchiometrisch zur Nitratbildung erforderlichen Menge Salpetersäure sowie schonendes Trocknen und feines Mahlen erhaltenes wasserlösliches Aluminiumhydroxyd, das etwa 65 bis 70%  $Al_2O_3$  enthält, wird zwecks Herstellung von Aktivtonerde mit so viel Wasser in der Knetmaschine geknetet, daß die Masse in eine steife, zur Verformung in der Strangpresse geeignete Gallerte übergeht. Die Masse wird mittels Strangpresse in Stränge von erwünschter Form und Stärke gepreßt, die auf geeignete Größe abgeschnitten werden. Die so erhaltenen Formkörper, z. B. Zylinder von 5 mm Durchmesser und 5 mm Länge, werden auf 300° C erhitzt, wobei sie in unlösliches Aluminiumoxyd übergehen. Sie werden sodann gründlich, gegebenenfalls unter Zugabe von Ammoniak, gewaschen und durch Erhitzen auf 400 bis 500° C aktiviert. Die erhaltene Aktivtonerde ist zur Adsorption von Gasen und Dämpfen, z. B. zur Entgiftung von Tabakrauch, zur Lufttrocknung, zur Trocknung von Benzol sowie als Katalysator für die Herstellung von Aminen oder von Blausäure aus Kohlenoxyd und Ammoniak gut geeignet. In möglichst eisenfreiem Zustand kann sie zur Dehydratisierung von Isobutanol zu Isobutylen sowie, gegebenenfalls nach Imprägnieren mit geeigneten Stoffen, z. B. Chromoxyd, auch zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen, z. B. zur Überführung von Isobutan in Isobutylen, benutzt werden.

### Beispiel 2

Ein nach dem Verfahren des Patents 742 304 durch Peptisation von reaktionsfähigem Aluminiumhydroxyd mit Salpetersäure oder Ameisensäure in der Knetmaschine unter Zusatz von so viel Wasser, daß unmittelbar eine stark gequollene, zur Verformung in der Strangpresse geeignete Masse mit 35 bis 40%  $Al_2O_3$  erhalten wurde, gewonnenes wasserlösliches Aluminiumhydroxyd wird zu kleinen Zylindern verformt. Diese werden nach den Angaben des Beispiels 1 fertiggestellt. Der Masse kann beim Kneten käufliches (wasserunlösliches) Tonerdehydrat einverleibt werden.

### Beispiel 3

Fein gemahlene, nach Patent 742 304 erhaltene, wasserlösliche Aluminiumhydroxyd wird unter Befeuchtung mit wenig Wasser tablettiert und im übrigen gemäß Beispiel 1

durch Erhitzen, Waschen und Aktivieren auf wasserunlösliche Aktivtonerde verarbeitet.

#### Beispiel 4

90 Gewichtsteile käufliches, wasserunlösliches Tonerdehydrat, das 64 bis 65%  $Al_2O_3$  enthält und bekanntlich infolge seiner Herstellung aus stark alkalischer Lösung gealtert ist, werden zusammen mit 10 Gewichtsteilen nach Patent 742 304 erhaltenen, wasserlöslichen Aluminiumhydroxyds mit etwa 65 bis 70%  $Al_2O_3$  gründlich gemahlen und unter Befeuchten mit etwas Wasser tablettiert. Die Tabletten werden sodann durch Erhitzen auf 400 bis 600° in harte, wasserunlösliche Aktivtonerde übergeführt, die sich vorzugsweise als Katalysator für Wasser oder Salzsäure abspaltende Reaktionen besonders dann eignet, wenn sie gemäß Beispiel 1 einer nachträglichen Reinigung und thermischen Aktivierung unterworfen wurde.

#### Beispiel 5

90 Gewichtsteile einer fein gemahlene, etwa nach Beispiel 1 erhaltenen Aktivtonerde oder eines Bauxitpulvers oder eines Kieselgelpulvers oder eines pulverisierten Basenaustauschers oder einer Bleicherde werden mit 10 Gewichtsteilen nach Patent 742 304 erhaltenen, wasserlöslichen Aluminiumhydroxyds durch Tablettieren unter Zusatz von etwas Wasser geformt und gemäß Beispiel 1 in wasserbeständige Aktivtonerde bzw. in geformtes Kieselgel oder geformte Bleicherde übergeführt. Die erhaltenen Massen stellen Katalysatoren bzw. Träger für solche dar und sind auch für die Adsorption von Gasen brauchbar. Sie sind, vorzugsweise nach einer Behandlung mit Wasser, Dampf oder Säuren, z. B. Salpetersäure oder Schwefelsäure, und erneutem Waschen mit Wasser, zum Kracken gesättigter Kohlenwasserstoffe, zur Spaltung von Isobutylpolymeren sowie, gegebenenfalls nach einer Beladung mit Phosphorsäure, zur Polymerisation von Olefinen zu Motorbrennstoffen geeignet.

#### Beispiel 6

90 Gewichtsteile eines Gemisches feiner Pulver von Chromoxyd bzw. Chromhydroxyd mit 10 Gewichtsteilen nach Patent 742 304 erhaltenen wasserlöslichen Aluminium- oder Chromhydroxyds werden feucht tablettiert und sodann gemäß Beispiel 1 auf wasserbeständige Aktivstoffe verarbeitet.

#### Beispiel 7

100 Gewichtsteile eines durch Glühen von gefälltem Eisenhydroxyd bei 600° erhaltenen Eisenoxyds werden mit 8 Gewichtsteilen  $Cr_2O_3$  in Form von nach Patent 742 304 erhaltenem,

wasserlöslichem, mit Salpetersäure peptisiertem Chromhydroxyd unter Zufügung von Wasser in der Knetmaschine gründlich gemischt, in der Strangpresse geformt, getrocknet und bei etwa 500°C calciniert. Der erhaltene Katalysator ist für die Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxyd gut geeignet. An Stelle von Chromhydroxyd kann auch wasserlösliches Aluminiumhydroxyd Verwendung finden.

#### Beispiel 8

400 kg. Zinkoxydpulver werden mit 300 l eines nach Patent 742 304 erhaltenen Aluminiumhydroxydsols, das im Liter 70 g  $Al_2O_3$  enthält und unter Peptisation mit Salpetersäure hergestellt wurde, in der Kugelmühle bis zur Erzielung einer homogenen Paste gemahlen, sodann auf Bleche gestrichen, einige Zeit sich selbst überlassen und dann bei 300 bis 400° getrocknet. Die Masse wird auf die gewünschte Korngröße zerkleinert, mit etwas Ammoniak einhaltendem Wasser gewaschen und erneut bei 100 bis 400° getrocknet. Die harten Körner, die zu etwa 95% aus Zinkoxyd und zu etwa 5% aus Aluminiumoxyd bestehen, sind als Katalysator zur Herstellung von Aceton aus Acetylen und Wasserdampf geeignet. Wird das Vermischen der Komponenten in der Knetmaschine vorgenommen, so ist zweckmäßig eine geringere Menge eines konzentrierten Sols anzuwenden, damit das Gemisch mittels Strangpresse geformt werden kann.

#### Beispiel 9

Pulver aus metallischem Kupfer oder Kupferhydroxyd, Kupferoxyd, Kupfercarbonat oder aus diesem durch thermische Zersetzung erhaltenes pulveriges Material sowie mit Kupferoxyd beladenes Kieselgelpulver werden unter Zusatz nach Patent 742 3304 erhaltenen, wasserlöslichen Aluminiumhydroxyds unter den in den vorhergehenden Beispielen angeordneten Bedingungen verarbeitet. Die erhaltenen harten Körner werden reduziert. Man erhält so poröses metallisches Kupfer, dessen Festigkeit man durch eine gelinde Sinterung erhöhen kann. Diese Massen, insbesondere aber daraus durch Tränken mit ammoniakalischer Kupfercarbonatlösung und thermische Zersetzung der letzteren erhaltene Katalysatoren, können mit Vorteil für die Hydrierung organischer Stoffe, z. B. von Aldol zu Butylenglykol, verwendet werden.

#### Beispiel 10

Pulverisiertes Wolfram- oder Molybdänsulfid wird mit einer geringen Menge eines nach Patent 742 304 erhaltenen, wasserlöslichen Hydroxyds des Aluminiums oder

4

Chroms innig vermahlen. Sodann wird das Gemisch unter gelinder Befeuchtung mit etwas Wasser in der Tablettenpresse geformt. Die Formlinge werden auf 300° erhitzt, gewaschen und getrocknet. Sie kommen als Katalysatoren für die Hydrierung von Kohle, Teeren, Mineralölen usw. in Betracht.

Man kann auch die Sulfide zusammen mit dem Metallhydroxydsol unter Zusatz einer zur Erzielung der Plastizität erforderlichen Wassermenge homogen verkneten und mittels Strangpresse formen.

#### Beispiel 11

930 Teile eines fein pulverisierten Methan-  
synthesekatalysators, der Nickel und Magnesium im Verhältnis 2:1 enthält und der durch Fällung einer 60 bis 80° warmen wässrigen Lösung von Nickelsulfat und Magnesiumchlorid mit überschüssigen Mengen einer ebenso warmen Sodalösung, Abfiltrieren des aus den Carbonaten bzw. basischen Carbonaten bestehenden Niederschlages, gründliches Waschen desselben und Trocknen bei 100° hergestellt ist, werden zwecks Überführung in harte, grobe Stücke mit 100 Teilen nach Patent 742 304 erhaltener, pulverisierter, wasserlöslicher Tonerde, die 70%  $Al_2O_3$  und geringe Mengen Salpetersäure (1,5% der Theorie) als Peptisationsmittel enthält, vermischt. Sodann wird das Gemisch unter Zusatz der zur Verarbeitung in der Strangpresse ausreichenden Wassermenge homogen verknetet, geformt und bei 120 bis 250° getrocknet. Der so erhaltene Katalysator ist durch große Härte ausgezeichnet. Nach der Reduktion, der eine zweite Waschung und Trocknung vorausgehen kann, ist er in hervorragender Weise zur Herstellung von Methan aus Wasserstoff und Kohlenoxyd bzw. zur Überführung von in wasserstoffhaltigen Gasgemischen enthaltenem Kohlenoxyd in das oft weniger störende Methan schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen geeig-

net. Um das Schüttgewicht zu erniedrigen, kann man dem Gemisch beim Kneten geringe Mengen Gaserzeugungs- oder Schaummittel oder Asbest beimischen. Es ist von Vorteil, die Fällung der basischen Carbonate mit möglichst großem Sodaüberschuß vorzunehmen, damit bei der Filtration möglichst wasserarme Niederschläge entstehen. Man kann dann den gewaschenen wasserarmen Niederschlag, gegebenenfalls unter Zusatz eines Teils bereits getrockneter Substanz, mit der erforderlichen Menge wasserlöslicher Tonerde oder einer konzentrierten Lösung oder einer Aufschlammung derselben verkneten, formen und trocknen und erhält dann ebenfalls Katalysatoren von großer Härte.

#### Beispiel 12

Nach Patent 742 304 erhaltenes wasserlösliches Aluminiumhydroxyd wird zusammen mit geeigneten Trägersubstanzen, wie Aktivkohle, Graphit, Silicium- oder Siliciumcarbidpulver, sowie mit der halben, zur Bildung von  $AlPO_4$  erforderlichen Menge Phosphorsäure und einer zur Verformung in der Strangpresse ausreichenden Menge Wasser gründlich geknetet, sodann leformt und getrocknet. Hierauf werden die harten Körner mit 1- bis 5%igem Ammoniakwasser gewaschen und erneut getrocknet.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung poröser, insbesondere für Adsorptions- oder katalytische Zwecke geeigneter aktiver Massen unter Benutzung der Hydroxyde dreiwertiger Metalle als Ausgangsstoffe oder Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Verfahren des Patents 742 304 erhaltliche wasserlösliche Hydroxyde bzw. deren Lösungen verwendet und die das wasserlösliche Hydroxyd enthaltenden Massen einer das Hydroxyd unlöslich machenden Behandlung unterworfen werden.