

(K) Catalyst Preparation
and Properties.

Bag 3042

Target 30/4.02

Lemma

2042-152
30/9/02

1987 158002553 32.
Schröder
Über die Adsorption von Gasen
an Kontaktbariummaterialien und
an einem Typhlokontinuum.

158002554

Es besteht Veranlassung, auf die **Rundschreiben der Werksleitung** vom 21. 5. 31 u. 13. 7. 31 betr. Spionageabwehr hinzuweisen und insbesondere darauf aufmerksam zu machen, daß

Berichte

1. nur gegen **persönliche Empfangsbescheinigung** ausgeliehen werden,
2. vom Entleiher ohne Wissen der HBS **nicht weitergegeben** werden dürfen mit Ausnahme der Berichte, welche an Betriebe zum Verbleib abgegeben wurden,
3. **streng vertraulichen Charakter** haben und daher **stets unter Verschuß** aufzubewahren sind,
4. nur im **verschlossenen Umschlag** befördert werden dürfen und
5. **nur durch die HBS vervielfältigt** werden, soweit es sich nicht um betriebs-eigene Berichte handelt.
Vervielfältigungen sind auf das unumgänglich notwendige Maß zu beschränken.

Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro Tel. 9461.

158002555

Betreff: Ueber die Adsorption von Gasen an Kontakt-
trägermaterialien und an einem Hydrierkontakt.

Bericht des Herrn Dr. Schuster, Hauptlabor. Lu

vom 17. April 1939

<p>Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Haupt-Berichts-Sammlung Referate-Büro</p>
<p>Me Nr. 1987 / TX2</p>

Über die Adsorption von Gasen an Kontaktträgermaterialien und an
einem Hydrierkontakt.

Die allgemeine Erfahrung und Ansicht der katalytisch Arbeitenden geht dahin, dass die Oberflächeneigenschaften eines Katalysators und die Adsorption am Kontakt bei den Vorgängen der heterogenen Gaskatalyse von der grössten Bedeutung sind.

Vor einiger Zeit wurden im Hauptlaboratorium, ähnlich wie auch im Ammoniaklaboratorium Oppau, Methoden ausgearbeitet, die es ermöglichen sollten, über diese mehr qualitativen Erfahrungen hinaus Einblick in die Wirkungsweise von Katalysatoren und Kontaktträgern zu erhalten durch quantitative Bestimmungen, also durch Messungen

- 1.) der Oberflächen von Kontakten und Kontaktträgern,
- 2.) der Adsorption der an den Reaktionen beteiligten Gase an diesen Oberflächen, um schliesslich
- 3.) auf diese Weise vorzudringen zu der Messung des eigentlichen katalytischen Vorgangs, der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der in der Oberfläche adsorbierten Gase.

Diese Untersuchungen bezogen sich zunächst in der Hauptsache auf die gebräuchlichen Kontaktträger, ferner auf wasserabspaltende und auf die gewöhnlichen Hydrierungskatalysatoren, sie wurden später auch ausgedehnt auf einige Kontakte, die in der Hochdruckhydrierung angewandt werden und obwohl die Arbeit in dieser Richtung nicht viel mehr als einen Anfang darstellt

und ihre Ausführung schon einige Zeit zurückliegt, sollen im folgenden ein Teil ihrer Ergebnisse kurz mitgeteilt werden, da zur Zeit keine Möglichkeit besteht sie fortzusetzen, da aber andererseits die Ergebnisse vielleicht doch von einigem Interesse sind.

Dabei muss ich mich darauf beschränken, als Belege jeweils nur einige charakteristische Kurven und Zahlen zu bringen.

"Möglichst feine Verteilung des Kontaktmaterials ist seiner Wirkung günstig oder bedingt sie praktisch manchmal" dies ist eine Erfahrungstatsache, die jedem auf diesem Gebiet Tätigen geläufig ist. Um dieser Erfahrung zahlenmässige Begründung hinzuzufügen, haben wir versucht, den Grad der feinen Verteilung, die Porosität, oder die Grösse der Oberfläche von Kontakten zu bestimmen. Die Ergebnisse solcher Bestimmungen, ausgeführt an einer Reihe von Stoffen, die allgemein bekannt sind, sind in Tabelle 1 in Vergleich gesetzt mit der Oberfläche eines wichtigen technisch angewandten Katalysators, des Kontakts 5058 der Hochdruckhydrierung. Er besteht aus Schwermetallsulfiden und liegt in Form von metallisch glänzenden Tabletten vor.

Tabelle 1.

	cm ² pro 1 g
Medizinalkohle	800 · 10 ⁴
Phosphorsäure A-Kohle	400 · 10 ⁴
Aktives Aluminiumgel	300 · 10 ⁴
Kieselsäuregel	110 · 10 ⁴
Zinkoxyd	60 · 10 ⁴
K. 5058	20 · 10 ⁴
Bauxit	10 · 10 ⁴
Bimsstein	1 · 10 ⁴

Die Methode, nach der alle diese Oberflächen bestimmt worden sind, besteht darin, dass die Adsorption eines chemisch indiffe-

renten Gases, d.h. von Argon, an dem Material bei Drucken bis etwa 100 mm Quecksilber bei verschiedenen Temperaturen gemessen wird. Nach einem Verfahren, über das in einem früheren Bericht näheres ausgeführt worden ist, lässt sich aus dem durch die Messungen erhaltenen Adsorptionsisothermen die Grösse der Oberfläche und die Adsorptionswärme berechnen.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass der Sulfidkontakt 5058 mit einer Oberfläche von 20 qm pro 1 g in der Tat poröse Struktur besitzt. er gehört mit aktivem Zinkoxyd und Bauxit in die zweite Klasse der Stoffe mit grosser Oberfläche, während die aktiven Kohlen und Gele als die erste Klasse derselben zu betrachten sind, deren Oberflächen pro 1 g rund eine Zehnerpotenz grösser sind. In allen diesen Fällen liegen die Adsorptionswärmen des Argons bei 2500 - 3500 cal., ein Zeichen dafür, dass, wie es bei Argon ja auch nicht anders zu erwarten, keine anderen Kräfte als die einer ganz lockeren adsorptiven Bindung wirksam sind und dass damit die adsorbierten Mengen wirklich ein Mass für die Oberfläche liefern.

Adsorbiert man aber statt des chemisch indifferenten Argons weniger indifferente Gase, z.B. Kohlenwasserstoffe, so tritt der auswählende Charakter der Adsorption in Erscheinung. Während im allgemeinen die unter gleichen Bedingungen adsorbierten Mengen verschiedener Gase ungefähr mit den Siedepunkten der Gase ansteigen, gibt es auch Oberflächen, die eine spezifisch auswählende Wirkung für einzelne Gase haben, so dass an solchen Oberflächen die Reihenfolge der von 1 g adsorbierten Mengen verschiedener Gase nicht mehr die der Siedepunkte derselben ist.

Tabelle 2 zeigt einige wenige Zahlen, die, aus einer Reihe von Adsorptionsisothermen herausgegriffen, dies verdeutlichen sollen.

Tabelle 2.

Anzahl der ccm Gas, die bei 0° und 5 mm Gleichgewichtsdruck von 1 g adsorbiert sind.

	Argon	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
A.H.P.-Kohle	0,05	7,2	7,0
SiO ₂ -Gel	0,01	0,55	0,20
5058 a	0,605	3,0	0,83

Nach der Reihenfolge der adsorbierten Mengen ordnen sich die drei Adsorbentien folgendermassen:

für Argon:

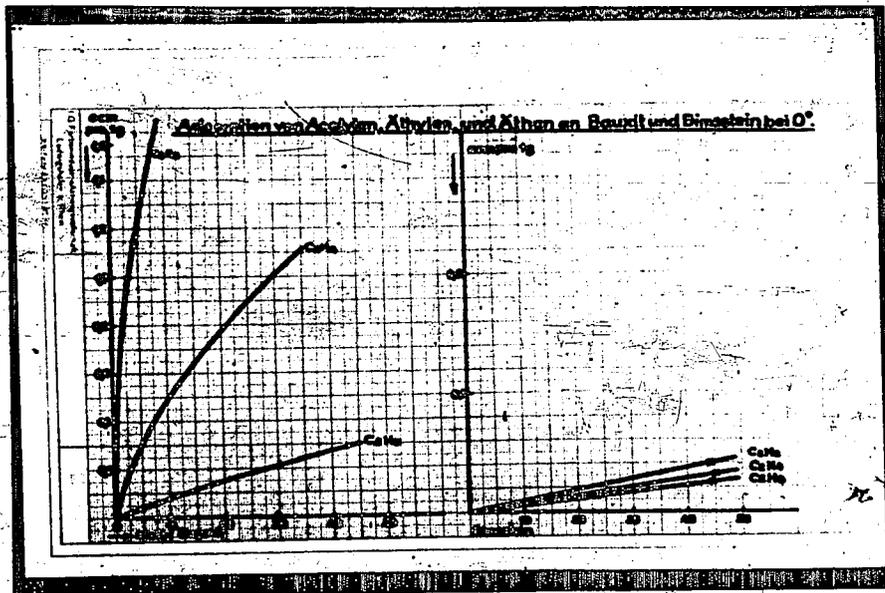
Kohle,
SiO₂-Gel
5058,

für Äthylen ist sie aber:

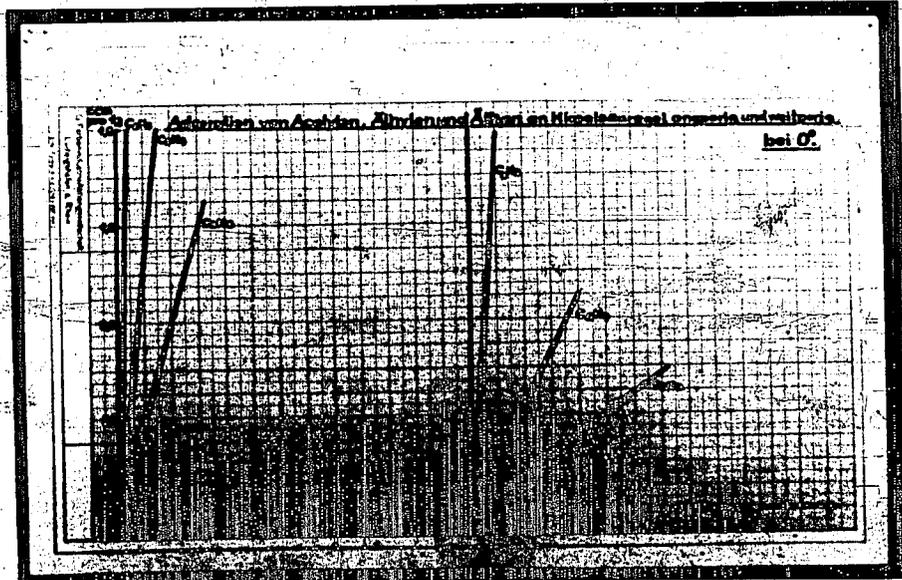
Kohle,
5058
SiO₂-Gel,

ebenso für Äthan. SiO₂-Gel nimmt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur 20mal soviel Äthan auf als Argon und 55mal soviel Äthylen. Kohle nimmt 140mal soviel Äthan auf und ungefähr ebensoviel Äthylen, R.5058 aber nimmt 160mal soviel Äthan auf und 600mal soviel Äthylen, d.h. die Kohle hat zwar ein erhebliches spezifisches Adsorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, aber kein Unterscheidungsvermögen zwischen gesättigtem und ungesättigtem Kohlenwasserstoff. SiO₂-Gel besitzt nur geringes spezifisches Adsorptionsvermögen für Kohlenwasserstoffe, unterscheidet aber besser zwischen Äthylen und Äthan, 5058 dagegen zeigt starke spezifische Adsorption für Kohlenwasserstoffe und bevorzugt stark das ungesättigte Äthylen.

Ein weiteres Beispiel für die auswählende Wirkung der Adsorption zeigt die Abb. 3, in der aus den Adsorptionsisothermen für Acetylen, Äthylen und Äthan an Bimsstein und an Bauxit hervorgeht, wie wenig Bimsstein zwischen diesen drei Gasen zu unterscheiden vermag, wie viel ausgeprägter dieses Unterscheidungsvermögen dagegen bei Bauxit ist.



Ferner zeigt die Abb. 4 am Beispiel des SiO₂-Gel, wie gross die Unterschiede bei ein und derselben Substanz verschiedener Herstellung sein können. Zu dieser auswählenden Adsorption kommt



nun bei der Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen an dem Kontakt 5058 noch ein weiteres charakteristisches Moment. Während normalerweise die adsorbierten Mengen eines Gases mit steigender Temperatur abnehmen, so dass ein bei niedriger Temperatur adsorbiertes Gas beim Erhitzen wieder abgegeben wird, ist dies bei dem Kontakt 5058 und anderen Kontakten nicht allgemein der Fall.

Ein bei niedriger Temperatur adsorbierter gesättigter Kohlenwasserstoff, wie Äthan, wird zwar bei Steigerung der Temperatur von der Oberfläche abgegeben, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff dagegen, wie Äthylen oder Butylen, bleibt bei der Temperatursteigerung adsorbiert, bei höherer Temperatur wird sogar mehr Äthylen adsorbiert als bei niedriger bei gleichem Druck.

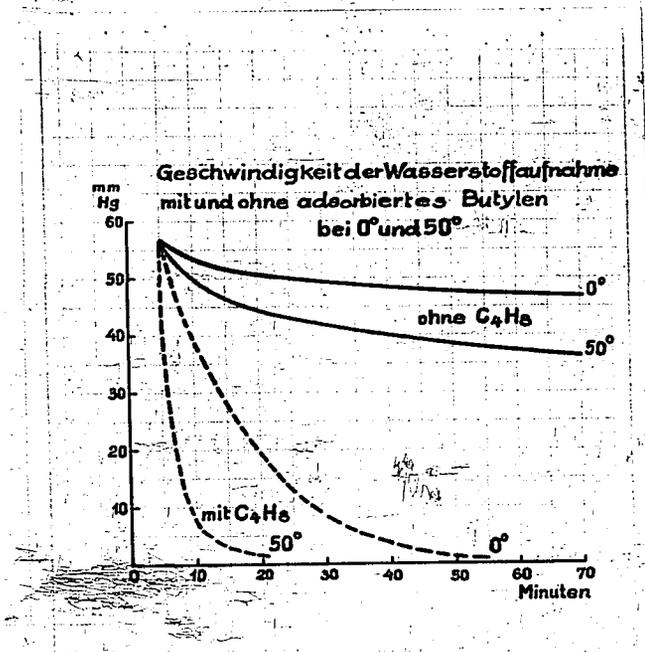
Die gleiche Art der Adsorption findet auch statt bei der Aufnahme von Wasserstoff durch den Sulfidkontakt 5058. Es ist möglich, dass die besondere Art der Adsorption, die sich in der Umkehrung der normalen Temperaturwirkung kundgibt, einhergeht mit einer Aktivierung der adsorbierten Gase, so dass hier ein unterscheidendes Merkmal der katalytisch wirksamen von der gewöhnlichen Adsorption vorliegen könnte.

Von Bedeutung für den Verlauf der Katalyse sind aber nicht nur die adsorbierten Mengen, sondern auch die Geschwindigkeiten und zwar

- 1.) die Geschwindigkeit, mit der die Adsorption verläuft,
- 2.) die Geschwindigkeit, mit der das adsorbierte Gas in der Oberfläche reagiert.

Die Abb. 5 zeigt nun die Geschwindigkeit der Aufnahme von Was-

serstoff durch K. 5058 bei 0° und bei 50° in den beiden oberen



Kurven und zwar ist auf der Abszisse die Zeit, auf der Ordinate die Druckabnahme in mm Hg eingezeichnet. Adsorbiert man nun vor dem Eintritt des Wasserstoffs in die Apparatur eine der anzuwendenden Menge Wasserstoff entsprechende Menge Butylen an dem Kontakt, wobei die Mengen so zu wählen sind, dass nach der Adsorption des Butylens der Restdruck in der Apparatur verschwindend klein ist, so verläuft nach Einführung des Wasserstoffs in die Apparatur die Druckabnahme gemäss den beiden unteren Kurven, d.h. die Aufnahme des Wasserstoffs verläuft nun schneller, weil der auf dem Kontakt sitzende ungesättigte Kohlenwasserstoff den adsorbierten Wasserstoff jeweils rasch verbraucht.

Die Differenz zwischen den Ordinaten der Kurven a) und b) ohne und mit Kohlenwasserstoff gibt also die Geschwindigkeit der

158002563

Hydrierung in der Oberfläche von K. 5058 wieder, wobei zu bemerken ist, dass die sonst geschwindigkeitsbestimmenden Diffusionsvorgänge hier ausgeschaltet sind, da ja der Kohlenwasserstoff bereits auf dem Kontakt sitzt und die Wasserstoffdiffusion in beiden Kurven enthalten ist, sich daher offenbar hinaushebt.

Schliesslich möchte ich noch ein Beispiel erwähnen für die Anwendung der Untersuchungsmethode der Adsorption auf den Vergleich eines wirksamen mit einem unwirksamen Kontakt.

5058 a ist ein vollwirksamer Sulfidkontakt,

5058 i ist durch längeren Gebrauch unwirksam geworden; besitzt nur noch sehr geringe katalytische Aktivität.

Der Terminus technikus lautet in diesem Fall, dass die Oberfläche vergiftet oder verschmiert ist.

Die Adsorptionsmessung gibt nun einen quantitativen Beleg dafür.

Abb. 6 zeigt die Adsorption von Athan bei 100° an 5058a und 5058i, woraus zu sehen ist, dass in der Tat das Adsorptionsvermögen des inaktiven Kontaktes gewaltig geschwächt ist.

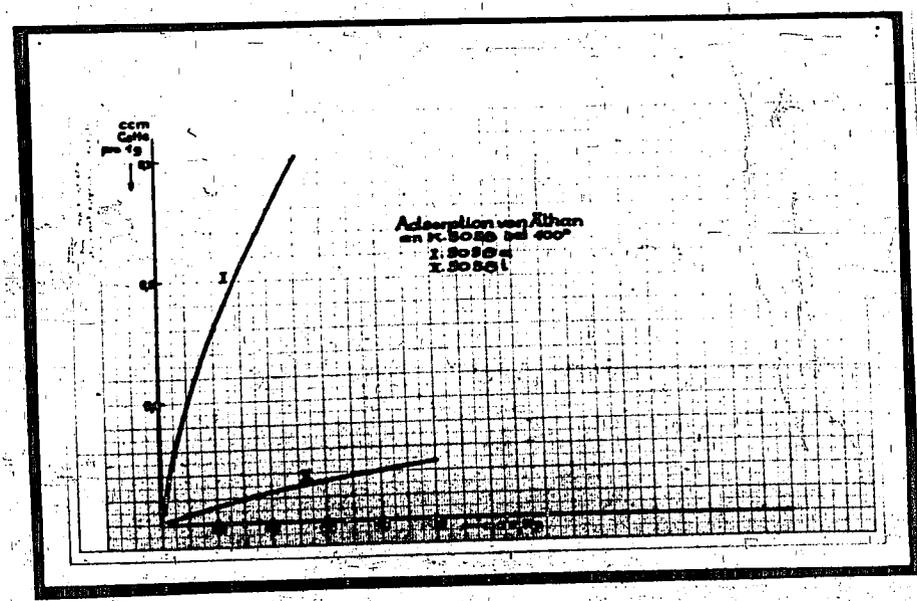


Tabelle 7 zeigt einige Zahlen für die Adsorptionsgeschwindigkeit von Äthylen und Butylen an wirksamem und unwirksamem Kontakt.

Tabelle 7.

30 g Kontakt nehmen in 1 Minute auf

von	13,65 ccm Äthylen	14,90 ccm α -Butylen
5058 a	13,7 ccm	14,82 ccm
5058 i	0,25 ccm	0,89 ccm

Gibt man zu 30 g 5058 a 13,65 ccm Äthylen, so sind in 1 Minute davon 12,7 ccm durch Adsorption verschwunden, während von 5058 i nur 0,25 ccm adsorbiert werden.

Die gleiche Menge 5058 a lässt von 14,90 ccm α -Butylen bei 0° in 1' nur 0,1 ccm unadsorbiert, während 505 i von der gleichen Menge nur 0,89 ccm aufnimmt.

Fassen wir nochmals die Punkte zusammen, die durch diese Messungen an dem Hydrierkontakt erfasst werden, so sind es

- 1.) die Grösse der Oberfläche,
- 2.) die spezifische Adsorption,
- 3.) die aktivierende Adsorption,
- 4.) die Geschwindigkeiten der Adsorption und der Reaktion am Kontakt,
- 5.) die verminderte Adsorption am unwirksamen Kontakt.

Obwohl dieses Material natürlich nicht hinreicht, um die Wirkungsweise eines Kontakts exakt zu schreiben, kann man vielleicht doch sagen, dass durch eine planmässige Ausdehnung ähnlicher Messungen auf eine Anzahl von Kontakten unsere Kenntnisse

von Katalysatoren unter Umständen eine nicht unwesentliche Förderung erfahren könnten.

Carl Hauptmann