

2242

Blace

13002595

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

CATALYST:

30/402

30402-163

Tonerde-Erfahrungsaustausch in Oppau am 6. Juli 1943

Sitzungsbericht

von

Dr. Hermann Kienitz

Dr. Heinz Lange

163002596

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

im Juli 1943

Tonerde-Erfahrungsaustausch in Oppau am 6. Juli 1943

Sitzungsbericht

von

Dr. Hermann Kienitz

Dr. Heinz Lange

-----  
Dr. W i e t z e l : Einführung.

Abriß über den Sinn der Tagung. Für die Herstellung der Tonerde für Katalysatoren sollen im Rahmen eines persönlichen Erfahrungsaustausches der Mitarbeiter von Oppau und Leuna die wissenschaftlichen und technischen Probleme geklärt werden. Auf Grund systematischer Versuche sollen die katalytischen und physikochemischen Eigenschaften der Katalysatoren auf Tonerdebasis eine Klärung erfahren. Der Verlauf einer katalytisch beeinflussten Reaktion wird als ein Problem der Katalysatoren herausgestellt.

I. Herstellung der Tonerde.

1) Dr. L a n g e : Untersuchung über Abhängigkeit der Aktivität und der mechanischen Eigenschaften der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakte von ihrem Herstellungsverfahren.

Von besonderem Interesse sind die Zusammenhänge zwischen Fällungs- $p_{\text{H}}$ , Fällungskonzentration, Waschwassertemperatur und  $-p_{\text{H}}$ , Art der Zwischentrocknung,  $p_{\text{H}}$  der Aufschlammung einerseits mit den Eigenschaften sowie der Zusammensetzung des Zwischenproduktes "Reaktionsfähige Tonerde" und den allgemeinen Eigenschaften des Endproduktes "Aktive Tonerde" andererseits.

Es wird zunächst über Arbeiten zur Auffindung einer brauchbaren Elektrodenkombination berichtet; diese wurde in der kontinuierlich arbeitenden Sb-Elektrode von F. und M. Lautenschläger gefunden.

Mit steigendem Fällungs- $p_{\text{H}}$  ist eine geringe Teilchenvergrößerung zu bemerken, die als phasenbeschränkte Alterung diskutiert wird (Alterung ohne Modifikationswechsel). Selbst bei einem Fällungs- $p_{\text{H}}$  von  $\approx 8,5$  wird bei der röntgenographischen Untersuchung nur Böhmit gefunden. Die Teilchengröße wächst auch langsam mit der Fällungstemperatur an. Dieser Vorgang erscheint durchaus plausibel, da der Alterungsvorgang, d.h. die Umkristallisation zu den energieärmeren, stabileren Phasen, stark temperaturabhängig ist. Die Einwirkungen von Fällungs- $p_{\text{H}}$  und -Temperatur können bisher wohl an den Eigenschaften der reaktionsfähigen Tonerde, nicht aber an den fertigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern und Kontakten verfolgt werden.

Charakteristisch für das vorliegende Verfahren ist die während der Fällung stetig anwachsende Konzentration sowohl von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wie von  $\text{NaNO}_3$ . Allgemein gilt, daß die Filtrationsgeschwindigkeit der Suspensionen und der Füllungsgrad der Nutschen mit steigender Konzentration zunehmen, während Peptisierbarkeit und Löslichkeit unter denselben Bedingungen abnehmen. Diese Befunde stehen in Einklang mit den Fällungsregeln von P.P. von Weimarn,<sup>n)</sup> die ausführlich erörtert werden.

Die Art des Bruches oder die Struktur der Träger und Kontakte wird beeinflusst von der Teilchengrößenverteilung in den verschiedenen Konzentrationsgebieten. Es konnte gezeigt werden, daß Träger keine Unterschiede zeigten

x) 1. P.P. von Weimarn: Grundzüge der Dispersoidchemie, Dresden 1911.  
2. derselbe: Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, Dresden, Leipzig 1925.

und rein porzellanartigen Bruch aufwiesen, wenn sie bei ansteigender Konzentration von 0-70 und 0-100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$  im Labor gefällt wurden. Die Unterschiede in der Teilchengrößenverteilung waren bei diesen Versuchen nur sehr gering (Kv I und II). Fällt man dagegen bei annähernd konstanter Konzentration, dann kann man deutlichere Unterschiede feststellen, wenn die untersuchten Konzentrationsbereiche genügend unterschiedlich sind. Die Teilchengrößenverteilung ist so beschaffen, daß im Gebiet 0-70 g  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$ , porzellanartige, im Gebiet 70-90 g  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$  porzellanartige-kreidige und im Gebiet 90-100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{l}$  kreidige Träger erhalten werden (BVI-Träger).

Von sehr wesentlichem Einfluß auf Struktur und Bruch der Träger und Kontakte sind weiterhin die Zwischentrocknung und das Aufschlämme- $\text{p}_\text{H}$ . Aus Vergleichen von Filtrationszeiten von Gelen, die mit oder ohne Zwischentrocknung behandelt wurden, sowie aus anderen Beobachtungen ist zu schließen, daß während der Zwischentrocknung durch absorbierte Salpetersäure am Gel eine Peptisation stattfindet. So ist es erklärlich, daß Träger, deren Zwischenprodukte selbst bei hohem  $\text{p}_\text{H}$  ( $\sim 10$ ) aufgeschlämmt wurden, bei Anwendung der Zwischentrocknung nur porzellanartig erscheinen, während die Träger und Kontakte unter denselben Bedingungen ohne Zwischentrocknung kreidig-porzellanartigen Bruch aufweisen. Damit kommt der Zwischentrocknung die Funktion eines Regulators bei der Tonerdeherstellung zu, und es wird erklärlich, warum die fertigen Träger in ihren Funktionen ziemlich unabhängig sind von Fällungs- $\text{p}_\text{H}$ , Fällungstemperatur und der Konzentration der Fällung, wogegen Waschwassertemperatur, Aufschlammtemperatur und  $\text{p}_\text{H}$  etwas stärkeren Einfluß haben.

Damit ist in weitem Umfange das Auftreten von porzellanartigen bzw. kreidigen Kontakten und Trägern bei nichtkontinuierlicher Fällweise und steigender Konzentration als geklärt zu betrachten. Es wird nun vor allem die Aufgabe sein, den Einfluß der Varianten beim Peptisieren, Abmagern, Härten, Waschen und Aktivieren zu untersuchen.

Für die Bewertung der hergestellten Träger und Kontakte liegt leider noch keine verbindliche Testmethode vor, da sich z.B. bei der Untersuchung der Benzolabsorption und der Wasserabspaltung durch verschiedene Träger zwischen ihr und ihren jeweiligen Herstellungsverfahren keine Zusammenhänge ergaben. Besser waren die Ergebnisse bei der Untersuchung der Dehydrierung von Butan zu Butylen. Hier hat eine zunächst empirisch durchgeführte Untersuchung Erfolge gezeitigt. Es wurden Träger hergestellt, die reproduzierbar gute

katalytische Aktivität aufweisen und deren RT (reaktionsfähige Tonerde) aus 20-50% Bayerit besteht.

Auch im DHD-Verfahren scheinen sich Träger mit Bayerit zu bewähren. Eine zuverlässige Methode der Bestimmung der Aktivität fehlt noch. Es wird versucht, mit Hilfe der Bestimmung von Lösungswärmen eine brauchbare definierte Größe für den Energieinhalt der Trägergitter und damit für ihre Aktivität zu erhalten.

### Diskussion.

Dr. H u l a :

Frage nach der Art der Teilchengrößenbestimmung.

Dr. L a n g e :

verweist auf das von Dr. Schütz in Oppau angewandte Verfahren zur Teilchengrößenbestimmung mit Hilfe der Sedimentationsanalyse.

Dr. v. F ü n e r :

Es ist unklar, warum einfache Reaktionen wie z.B. die Wasserabspaltung und die Benzolabsorption keine klare Abhängigkeit der Wirkungsweise vom Herstellungsverfahren der Tonerde aufweisen, also als Testmethode unbrauchbar sind, dagegen aber die komplizierten Reaktionen wie Dehydrierung und DHD-Verfahren.

Dr. L a n g e :

Hier liegt ein Mißverständnis vor. Wir haben im vorliegenden Fall die Untersuchung einer Tonerde bei der Dehydrierung nicht als allgemeinen Test, sondern als Spezialbewertung betrachtet. Gerade infolge des Fehlens jeden Zusammenhanges zwischen Aktivität und den Maßnahmen der Herstellung bei einfachen katalytischen Vorgängen sind wir ja gezwungen, empirisch gute Kontakte zu entwickeln und zwar für jedes Verfahren für sich. Voraussagen beziehen sich nach dem Stande unserer Erkenntnis vorläufig fast nur auf die Erscheinungsform der Träger, nicht aber auf ihre katalytischen Eigenschaften, wiewohl sich dabei auch einige Grenzen abzuzeichnen beginnen. Für eine exakte Bewertung fehlt uns aber vor allem die Kenntnis der spezifischen Funktionen der Träger und Kontakte.

Dr. H u l a :

Was ist unter Härtung zu verstehen ?

Dr. L a n g e :

Nach der Formung der Peptisate und ihrer schonenden Antrocknung an der Luft werden die Formlinge bei etwa  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dies geschieht im Labor ausschließlich im Elektroofen, während im Betrieb dafür Kanal- bzw. Schachtofen zur Verfügung stehen.

Dr. H u l a :

Frage nach der Methodik des Waschens der Kontakte mit Ammoniak.

Dr. L a n g e :

Die gehärteten Formlinge werden nach Erkalten in eine 5%ige Ammoniaklösung gebracht und darin 12 Stunden belassen und sodann mit etwa  $80^{\circ}$  heißem Wasser diskontinuierlich gewaschen.

Dr. H u l a :

Zum Unterschied von Oppau wurde in Leuna die  $300^{\circ}$  heiße Tonerde sofort in 5%iges Ammoniak versuchsweise eingetragen. Ein Zerspringen der Kontaktstücke trat nicht ein.

Dr. L a n g e :

In Oppau wurde das Verfahren nicht aufgegriffen. Es wurde die Art des in Oppau üblichen Waschens der Kontakte geschildert.

Dr. H u l a :

fragt nach der Methodik der Peptisation gemagorter und ungemagorter Tonerde.

Dr. L a n g e :

Von der zur Herstellung des Trägers angewandten RT wird eine gewisse Menge abgezweigt und in Pulverform für sich kalciniert (AT aus RT). Dieses arteigene Magerungsmittel wird mit der RT zusammengemischt, gewöhnlich 33,3% AT aus RT, dann wird das Gemisch mit Wasser angefeuchtet und homogenisiert, dann erst wird die berechnete Menge Säure langsam zugesetzt, gewöhnlich 1% d. Th.. Im anderen Falle fällt lediglich die Zugabe von AT aus RT weg.

- Dir. Dr. Herold: Die Prüfung auf Aktivität ist mittels geeigneter Reaktionen am Kontakt selbst festzustellen. Die Reproduzierbarkeit solcher Tonerdekatalysatoren ist in Leuna allordings bisher oft noch mangelhaft.- Es wird nach der Abhängigkeit der Teilchengröße von der Konzentration gefragt.
- Dr. Lango: referiert ausführlich über die Fällungsregeln von P.P. von Weimarn und schildert die Anwendung auf die hier vorliegenden Probleme.<sup>x)</sup>
- Dr. Conrad: Es zeigte sich, daß ein gewaschener und ungewaschener gehärteter Kontakt gleiche Aktivität aufweist.
- Dr. Lango: gibt an, daß die Notwendigkeit der Waschung systematisch noch nicht untersucht sei, sondern daß sie lediglich nach Angaben von Dr. Stöwener konventionell durchgeführt wurde.
- Dr. Hill: Es ist möglich, das Waschen der fertigen Kontakte wegzulassen, und warum wird der Kontakt mit Ammoniak gewaschen?
- Dr. Lango: Durch das Waschen mit Ammoniak werden Nitrationen weitgehend ausgewaschen, ebenso störende Alkalitionen, wobei zweifellos noch Anätzungen an den aktiven Stellen mitwirken, die einen Einfluß auf die Aktivität haben. Von Dr. Stöwener wurden Versuche des Waschens mit Ammoniumchlorid angestellt. Allerdings muß festgestellt werden, daß eine Verbesserung der katalytischen Aktivität durch Waschen nicht immer eindeutig erkennbar war.
- Dr. Haubach: weist darauf hin, daß nach neuerlichen Befunden am DHD-Verfahren mit und ohne Waschung doch Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit auftreten.
- Dr. Donath: begründet dies mit dem verschiedenen Alkaligehalt, den nach dem Waschen der Kontakt noch aufweist.
- Dir. Dr. Herold: Diese Tatsache wird nach Untersuchungen in Leuna bestätigt.

x) loc. cit.

Dr. Donath

weist darauf hin, daß der Alkaligehalt die Aktivität des Kontaktes verschlechtert.

Dr. Schmidt

erwähnt die von Prof. Simon in Dresden geübte Zungenschlagprüfung auf Wirksamkeit von Kontakten für die Dehydratisierung.

Dr. Rabe

gibt an, daß eine grobe Prüfung auf diese Art möglich sei.

Dr. Lange

Diese Prüfweise ist ohne Bedeutung, da Kontakte mit guter und schlechter Aktivität beim Dehydratisieren ohne Unterschied sich an der Zunge festsaugen und dabei ganz außer Acht gelassen wird, daß z. B. eine gute Wasserabspaltung für z. B. Äthylalkohol eine sehr schlechte für einen mehrwertigen Alkohol sein kann.

Dir. Dr. Herold

setzt Zweifel in das Verfahren, da die Zungenschlagprobe lediglich abhängig ist von der Porosität des Kontaktes.

Dr. Hill

Die Ansaugfestigkeit ist sehr stark abhängig von der Expositionszeit an wasserhaltiger Luft. Langgelagerte Kontakte sind deshalb gar nicht mit frischen zu vergleichen, während damit über ihre eigentliche Aktivität noch gar nichts ausgesagt ist.

Dr. A. Schöckermann

fragt, ob ein guter Kontakt für die Dehydratierung von Butan sich gleichfalls gut für das DHD-Verfahren erweist.

Dr. Lange

verneint die Frage in dieser allgemeinen Form.

Dir. Dr. Herold

Zu welchem Zweck sollen die Lösungswärmen bestimmt werden?

Dr. Lange

Von der Annahme ausgehend, daß die Aktivität zweifellos von dem Energieinhalt des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gitters abhängt, das einmal eine Pseudomorphose oder vielleicht besser Paramorphose nach Böhmit bzw. nach Bayerit bzw. nach Hydrargillit sein kann, und daß

damit sehr verschiedene Energieinhalte bezw. Aktivitäten verkörpert werden, müßte mittelbar über die Lösungswärme eines solchen Systems eine physikalisch-chemisch definierte Größe für die Aktivität zu finden sein. Damit wäre uns sehr viedient, denn auf diese Weise würde man evtl. ein verbindliches Bezugsniveau erhalten, von dem aus man dann die Abhängigkeit der spezifischen Aktivität vom Herstellungsverfahren studieren könnte. Diese Methode wird auch von Prof. Fricke-Stuttgart angewandt, wie es scheint, mit Erfolg.

Dir. Dr. H e r o l d :

Auch nach Untersuchungen in Leuna läuft die häufig herangezogene Benzolabsorption zur Aktivität von Kontakten nicht parallel der Dehydrierungsaktivität

Dr. H i l l l :

Das von Dr. Lange angegebene Verfahren zur Prüfung der Aktivität mit Hilfe der Lösungswärmen erscheint im Betrieb nur schwierig durchführbar.

Dr. L a n g e :

Dem kann nicht beigespflichtet werden, denn auch alle anderen Testmethoden sind langwierig und umständlich. Es kommt vorerst dabei auch garnicht auf eine betriebsfeste Testmethode an.

2) Dr. H a u b a c h : Abhängigkeit der Eigenschaften der Tonerde von der Fällungskonzentration.

Die Korngröße der gefällten Tonerde ist abhängig von der Konzentration der Fällungslösung, gekennzeichnet durch den  $Al_2O_3$ -Gehalt pro Liter, und zwar ist das  $Al(OH)_3$  um so grobkörniger, je höher der  $Al_2O_3$ -Gehalt in der Lösung ist. Die Korngröße wurde nach der Sedimentationsmethode gemessen. Die Verschiedenartigkeit der Korngröße wirkt sich auf die Filtrierfähigkeit, Aus-

waschbarkeit und das Volumen, das die Tonerde in der Filterpresse einnimmt, aus.

Bei der Verformung der Tonerde zu Würfel entsteht bei höherer Konzentration des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 g pro Liter) das kreidige Produkt (Schüttgewicht 600-650 g/Liter) und bei der niedrigeren Konzentration (70 g/Liter) das porzellanartige Produkt (Schüttgewicht 700-750 g/Liter). Die mechanische Festigkeit der Produkte verhält sich wie 4:1.

Bei der Herstellung von wasserlöslicher Tonerde ist für den Grad der Wasserlöslichkeit die Konzentration ausschlaggebend: 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Liter - 65% wasserlöslich, 70 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Liter - 95% wasserlöslich.

#### Diskussion.

Dr. W i e t z e l

stellt Unterschiede in den Ergebnissen der Untersuchungen von Dr. Lange und Dr. Haubach heraus, die im weiteren Verlauf schon begonnener beabsichtigter Untersuchungen ihre Klärung finden müssen.

Dir. Dr. H e r o l d

weist darauf hin, daß bei einer Fällungsweise, bei der die Konzentration der Reaktionsprodukte aus den Fällungsmitteln im Reaktionsgefäß ansteigt, ein Wachsen der Teilchen besonders bei kleinen Konzentrationen möglich sei gemäß den Anschauungen, wie sie im vorherigen Vortrag auch von Dr. Lange erörtert wurden.

Dr. L a n g e

schildert nochmals ausführlich zwei Versuche.

- 1) Laborversuche Kv (Konzentration 0-70 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0-100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l) sowie
- 2) Betriebsversuch BVI
  - a) 0-70 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l;
  - b) 70-90 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l;
  - c) 90-100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /l.

Kv-Tonerde mit und ohne Magerungsmittel im Gegensatz zu Dr. Haubach porzellanartig.

BVI a) porzellanartig, b) porzellanartig-kreidig, c) kreidig.

Die Versuche zeigen, daß bei Fällungen, die alle

Anteile an Teilchengrößen enthalten, die Konzentrationssteigerung kaum zum Ausdruck kommt. Fällt man dagegen so, daß einzelne Konzentrationsgebiete gewissermaßen nur ausgewählt werden (BVI-Versuche), dann ist der Unterschied deutlich. Die letzte Fällweise entspricht aber einer Fällung mit fast konstanter Konzentration, da insbesondere bei höheren Konzentrationen diese in der diskontinuierlichen Fällung nur noch sehr langsam ansteigt, Solche Bedingungen liegen vielleicht teilweise im Betrieb vor.

Die Verschlechterung der Wasserlöslichkeit der Peptisate höherer Konzentration ist nicht eindeutig. Eigene Versuche zeigen keine Verschlechterung. Merkwürdig ist das Vorkommen von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den unlöslichen Rückständen der Betriebs-WLT, wie durch röntgenographische Untersuchung gefunden wurde.

Dr. W i e t z e l

schlägt vor, diese Unstimmigkeiten im engeren Kreise zu klären. Es sei aber denkbar, daß hier noch gewisse Einflüsse unerörtert geblieben sind.

Dr. W i t t m a n n

betont, daß nach der von Dr. Haubach und Dr. Lange ausgeübten Fällungsmethode eine einheitliche Korngröße bei der Fällung nicht erhalten werden kann, und daß die Verteilung der Korngröße innerhalb einer Fällung von Bedeutung für die gewonnene Tonerde sein kann. Ebenso erscheint die Größe des Fällungsgefäßes von Wichtigkeit,

Dir. Dr. H e r o l d

z.B. die nicht gleichen Verweilzeiten könnten evtl. schon einen Unterschied ergeben.

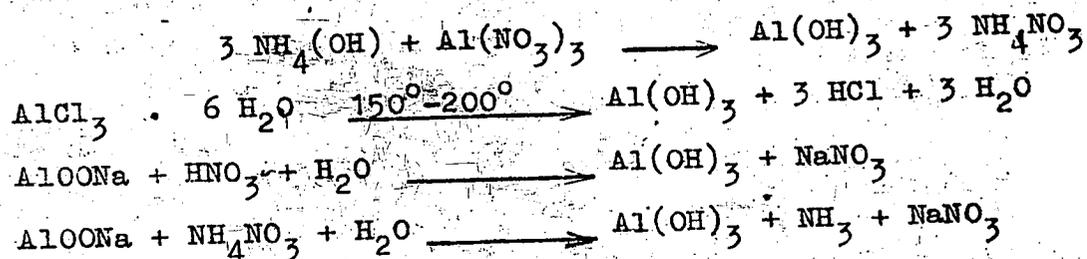
Dr. L a n g e :

Das ist denkbar, zumal nach den Fällungsregeln eine sogenannte "Selbstkornvergrößerung" nach P.P. von Weimarn bekannt ist - allerdings darf man den Einfluß der Verweilzeit nicht überschätzen, die Ordnungsgeschwindigkeit bei der Kristallisation in solchen Systeme-

men ist gering. Vielleicht sei die Frage überhaupt mit der Art der Probenahme zu lösen.

3) Dr. H u l a : Vergleichende Untersuchungen an Aktiv-Tonerden.

Im Laufe der Entwicklung wurden in Leuna eine Anzahl verschieden hergestellter Aktiv-Tonerden untersucht. Wir haben sie kurz als Nitrat-, Chlorid-, Aluminat- und Ammonitrattonerde bezeichnet. Die Darstellungsweisen können durch die folgenden grundsätzlichen Gleichungen ausgedrückt werden:



Ihrer Herstellung nach verdient die Aluminattonerde vorläufig wegen der günstigen Konzentrationsverhältnisse im technischen Betrieb den Vorzug. Wie aus Aktivitätsvergleichen für die Chlorid- und Ammonitrattonerde hervorgeht, spielt der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Umwelt bei der Entstehung des Tonerdehydrates keine Rolle. Bei eingehender Würdigung der Prüfungsbedingungen kann der derzeitige Stand unseres Wissens über die Brauchbarkeit der einzelnen Tonerden für die Dehydrierung von n-Butan und dem HF-Prozeß etwa so ausgedrückt werden: Nitrat- und Aluminattonerde verhalten sich gleich gut, wobei die Nitrattonerde besser reproduzierbar erscheint, während bei der Aluminattonerde Spitzenwerte an Aktivität und Dauerleistung aufgefunden werden konnten. Die Ammonitrattonerde darf bei dem geringen über sie vorliegenden Versuchsmaterial zunächst mit Vorsicht als gut bezeichnet werden, während die Chloridtonerde bei guter Dauerleistung im ganzen als wenig günstig bezeichnet werden muß, wenn man nicht Variationen in der Herstellung durchführt.

Dr. H u l a : Vergleich an Aktivtonerden verschiedener Herstellungsart.

Zur Feststellung der Aktivität der verschiedenen Tonerden wird eine Punktbewertung auf Grund der Dehydratisierungsaktivität festgelegt.

Nitr.Ton- erde	Alum.Ton- erde	Chlorid- tonerde	Ammon- nitrat- tonerde	Hoesch- Tonerde	Hoesch Tonerde n. Kochen mit Ammon- nitratlösung
80-120	20-60(Aus- reißer) 80-110 400 (neues Fällungs- verfahren)	110	50-100	20	90

Auf Grund der Aktivität beim HF-Verfahren wurde folgende Punktbewertung festgelegt:

Nitr.Ton- erde	Alum.Ton- erde	Chlorid- tonerde	Ammon- nitrat- tonerde	Hoesch Ton- erde
70-90	80-100 2C (Aus- reißer) 400 (neue Fällungs- weise)	40 (gem. Ausbeuten- verteilung)	80	0

Die Behandlung der Hoesch-Tonerde mit Ammonnitrat führt in diesem Falle nicht zur Erhöhung der Aktivität.

#### Diskussion.

Dr. L a n g e : Auch in Oppau sind die Erfahrungen mit Hydrargillit, denn um ein solches dürfte es sich wohl bei der Hoeschtonerde handeln, die gleichen. Wir haben Hydrargillit gemahlen und mit Salpetersäure in der Kugelmühle anpeptisiert und dann wie üblich weiterver-

arbeitet. Dabei erhielten wir beim Dehydrieren gute Anfangsaktivitäten, die aber außerordentlich rasch abklungen - für das DHD-Verfahren waren diese Träger vollkommen unbrauchbar. Handelt es sich bei der Behandlung der Hoeschtönerde mit Ammonnitrat um eine Peptisation? Weiterhin ist nicht klar, warum die Nitratönerde bei der Punktbewertung beim HF-Verfahren verhältnismäßig niedrig liegt.

Dr. H u l a :

stellt fest, daß die Herstellung des in Leuna für die Zwecke der Dehydrierung von i-Butan seit Jahren großtechnisch hergestellten Kontaktes mit der vom Vorredner geschilderten wesensgleich ist. Bei der Behandlung des Hydrargillites mit Ammonnitrat handelt es sich offenbar nicht um eine Peptisation, da alle äußeren Erscheinungsmerkmale dafür fehlen, sondern wohl sicher nur um eine Ätzung, d.h. eine Auflockerung und teilweise Zerstörung der obersten Gitterschichten.

Der Abfall der Nitrat- gegenüber der Aluminatönerde beim HF-Verfahren ist wohl nur ein scheinbarer und beruht darauf, daß über diese Tonerde kein so ausge dehntes Versuchsmaterial vorliegt.

Dr. C o n r a d

erwähnt die von Dr. Ruhdorfer gemachten Versuche zur Herstellung von Tonerde aus Aluminiumnitrat durch Zersetzung. Die aus dieser Tonerde hergestellten Kontakte sind katalytisch wertvoll, nur mechanisch unvollkommen.

Dir. Dr. H e r o l d

bestätigt auf Grund von Arbeiten in Leuna die geringen Festigkeiten dieser Tonerden.

Dr. H i l l

erwähnt, daß durch Auflösen von aktiviertem Aluminium mit Essigsäure und Zersetzen des zu Pillen geformten basischen Aluminiumacetats gute Kontakte gewonnen werden können.

4) Dr. Hill:

Verhinderung der  $\gamma$ - $\alpha$ -Aluminiumoxydumwandlung durch Kaolinzusatz.

Die Umsetzung von Ammoniak mit Methanol zu dem Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin wird in der Merseburger Aminfabrik seit Jahren bei Temperaturen zwischen 380-420°C und 200 atü Druck mit einem Kontakt durchgeführt, der aus 50%  $Al_2O_3$  und 50% Kaolin besteht. Bei der Ausprüfung von Aktivtonerde als Aminkontakt zerfiel diese im Ofen und die Röntgenanalyse ergab, daß  $\alpha$ -Aluminiumoxyd entstanden war. Es war seither nicht bekannt, daß unter den angegebenen Bedingungen diese Umwandlung möglich ist. Es wurden entsprechende Versuchsreihen durchgeführt, die ergaben, daß die Umwandlung drucklos nicht eintritt, während sie in Gegenwart von Methanol und Wasser bei Temperaturen von 300-400°C und 150 atü sich ohne weiteres vollzieht. Durch Zumischung von 5 und mehr % Kaolin kann die monotrope Umwandlung des  $\gamma$ -Aluminiumoxyds in  $\alpha$ -Aluminiumoxyd verhindert bzw. so verlangsamt werden, daß dadurch keine Störungen im Betrieb entstehen. Es soll weiterhin untersucht werden, ob Bleicherden oder Kieselsäure die Verbesserung auch zeigen.

Diskussion.

Dr. Herbst:

fragt nach der Art und Weise der Zumischung und der Weiterverarbeitung.

Dr. Hill:

15-40% gemahlener Kaolin wurden dem peptisierten Produkt beigemischt und dann die Paste wie üblich weiterverarbeitet.

Dr. Wittmann:

Beim DHD-Verfahren ist in über längere Zeit gefahrenen Tonerdekontakten ebenfalls geringe Bildung von  $\alpha$ -Tonerde zu beobachten.

Dr. Eanisch:

schildert nochmals den Befund und stellt fest, daß nach einigen Fahrten plötzlich eines Tages der mit der Umwandlung eingetretene Kornzerfall stattgefunden hat.

Dr. Hula:

Es ist anzunehmen, daß die Schädigung durch den Wasserdampfgehalt des Ofengases bewirkt wird.

- Dr. Donath: Katalytisch gut wirkende Kontakte bestanden immer aus  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während nach langer Betriebszeit bei schlecht wirkenden  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in geringem Umfange nachzuweisen war.
- Dr. Lange: Zur Frage des Auftretens von Böhmit als Umwandlungsprodukt ist zu sagen, daß aus der Literatur Andeutungen für solche Umwandlungen als sogenannte Wiederwässerungen bekannt sind, die allerdings drucklos vorgenommen wurden, wobei die wiedergewässerten Produkte auch optisch gegen das Ausgangsprodukt kleine Änderungen aufwiesen. Es könnten sich dabei instabile Zwischenphasen bilden, die leicht in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sich umwandeln. Im letzteren Falle müßte allerdings Molybdän als Mineralisator z.B. spezifisch wirksam sein.
- Dr. Schneider: Es wäre zur Klärung vielleicht die Oberflächendiffusion heranzuziehen.
- Dr. Donath: ist derselben Auffassung, wobei durch die Oberflächendifusion die instabilen Stellen lamgelegt wurden.

5) Dr. von Fünfer: Herstellung von Sulfattonerde.

Die Herstellung einer aktiven Tonerde unter Benutzung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  als Al-Rohstoff und  $\text{NH}_3$  als Fällungsmittel ist schon mehrmals vorgeschlagen worden, z.B. haben Willstätter und Kraut sowie Kohlschütter und Mitarbeiter unter anderen Herstellverfahren auch die Herstellung von aktiver Tonerde aus  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  benutzt.

In allgemeinen wurde dabei bei  $50-70^\circ$  gefällt, gewaschen und der gewaschene Niederschlag bei  $100^\circ$  mit  $\text{NH}_3$  nachbehandelt und erst dann getrocknet. Wir haben versucht, die Fällung und die  $\text{NH}_3$ -Nachbehandlung des Niederschlags in

einer Stufe vorzunehmen und gingen zur Fällung bei höherer Temperatur (93-95°) über.

Das technische 17-18%ige (auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berechnet) kristalline Aluminiumsulfat wird bei 50-70° im Rührgefäß in ca. der gleichen Menge Wasser gelöst, die Rührung abgestellt und ca. 1 Stunde stehen gelassen, damit die Lösung absetzt. Gefällt wird in einem ca. 500 Liter fassenden heizbaren (indirekt. Dampf) Rührgefäß, wobei kontinuierlich die Al-Sulfatlösung und 15-20%ige  $\text{NH}_3$ -Lösung dem auf 93-95° zu haltenden Fällgefäß zufließt, wobei in der Fällflüssigkeit dauernd ein geringer  $\text{NH}_3$ -Überschuß vorhanden ist. Die Alkalität der Fällflüssigkeit ist dauernd unter 0,1-n und wird durch Titration und Messung mit der Antimonstabelektrode überwacht und registriert. Wird die  $\text{NH}_3$ -Konzentration zu hoch, so fällt ein schwerer krist. Niederschlag aus, der den Ablauf verstopft; ist zu wenig  $\text{NH}_3$  in der Fällflüssigkeit und schlägt die Reaktion der Lösung ins saure Gebiet um, so kann basisches Al-Sulfat ausfallen, das einen inaktiven Katalysatorträger liefert. Die Fällungsflüssigkeit läuft durch einen unten angebrachten Überlauf ab. Gefällt wird mit einer Geschwindigkeit von ca. 1000 Liter/Stunde, so daß die Verweilzeit im Fällgefäß ca. 1/2 Stunde beträgt. Die Tonerde fällt als gut filtrierbarer Niederschlag aus. Die Fällung wird kontinuierlich auf die Filterpresse gepumpt und zuerst mit vorgereinigtem  $\text{NH}_3$ -haltigem und zum Schluß mit Kondenswasser bis zur negativen Reaktion auf  $\text{SO}_4$  gewaschen. Der Filtrierkuchen (nicht mit  $\text{N}_2$  trocken gedrückt) wird aus der Filterpresse in Fässer geschöpft, dann in einem Rührgefäß unter Zugabe von etwas Wasser und Graphit angeschlämmt und über mit Dampf betriebene Walzentrockner gebracht, wo er auf ca. 50% Glührückstand getrocknet wird. Dieser noch ziemlich feuchte Rückstand wird dann in außen beheizter Drehtrommel mit Staubabscheidung auf ca. 82-85% Glührückstand bei ca. 300° getrocknet.

Die so vorgetrocknete Tonerde läßt sich in der Kiliapresse leicht ohne großen Verschleiß zu Pillen verformen, die nach dem Kalzinieren eine für die Hochdruckkontakte normale Druckfestigkeit von ca. 250-300  $\text{kg/cm}^2$  aufweisen. Das Kalzinieren wird bei uns in kontinuierlich betriebenen senkrechten außen beheizten elektrischen Öfen durchgeführt. Die Dämpfe werden in der halben Höhe des Ofens abgeführt. Die kalzinierten Pillen werden dann für den DHD-Kontakt mit  $\text{NH}_4$ -Molybdat in einer Tränkapparatur getränkt und getrocknet. Zur Zeit wird die ganze in Lu und Pölitze hergestellte Tonerde nicht zum DHD- sondern zum Vorhydrierungskontakt verarbeitet. Hier erscheint uns die

Sulfattonerde aus zwei Gründen besonders geeignet. Erstens läßt sich der einmal kalzinierte Kontakt nach dem Tränken mit aktiven Komponenten und Schwefeln sehr gut noch einmal pressen, wodurch kein Unterkorn und Staub als Abfall zurückbleibt; zweitens gibt die Benutzung der Sulfattonerde die Möglichkeit, den katalytisch ausgebrauchten Kontakt sehr einfach unter Regeneration der aktiven Substanz (Wolfram) und der Tonerde selbst aufzuarbeiten. Auch die Regeneration des DHD-Kontaktes verläuft unter Benutzung der  $H_2SO_4$  ziemlich einfach. Sie wird bei uns zur Zeit schon in technischer Einheit ausprobiert.

#### Diskussion.

Dr. Hilll:

Ist bei der Bezeichnung der Regenerierrückstände mit  $\alpha$ -Tonerde Korund oder Diaspor gemeint?

Dr. von Fünner:

Unter der Bezeichnung  $\alpha$ -Tonerde ist Korund zu verstehen.

Dr. Conrad

kommt auf die Verformbarkeit der Sulfattonerde zu sprechen und stellt fest, daß sich auch die Oppauer Tonerde gut verpressen läßt.

Dr. von Fünner

berichtet von Versuchen, bei denen Oppauer Tonerde verpillt werden sollte. Nach kurzer Zeit bereits waren die Stempel von dem Material blockiert; die Pressen mußten überholt werden.

Dr. Conrad

berichtet von Versuchen mit der Kilianpresse und beschreibt den mechanischen Vorgang an dieser Presse. Dabei hat sich die reaktionsfähige Tonerde nach Oppauer Verfahren gut verarbeiten lassen.

Dr. von Fünner

schildert ausführlich den Gang der Kontaktherstellung und stellt fest, daß es nicht darauf ankommt, daß die reaktionsfähige Tonerde sich verpillen läßt, sondern

- 17 -

daß gewissermaßen der fertige Kontakt verpillbar ist. Das Verpillen im Hochdruck geschieht nach dem Tränken, Schwefeln und Vermahlen - und dann unterscheidet sich die Sulfattonerde wesentlich von der Aluminattonerde. Die Mahlprodukte der Sulfattonerde sind geschmeidiger.

Dir. Dr. H e r o l d

fragt nach der Regenerierfähigkeit und bemerkt, daß beim Regenerieren oft Eisen in die Tonerde eingebracht wird.

Dr. von F ü n e r

bestätigt den Eisengehalt.

Dir. Dr. H e r o l d

erwähnt eine besondere Eisenentfernungsmethode auf organischer Grundlage im Salzbetrieb Leuna.

6) Dr. D o n a t h : Prüfung der Aktiv-Tonerde als DHD-Kontakt.

Die Kontaktprüfung erfolgt in unserer Versuchsapparatur in 100 cm und auch in 1 Ltr.-Öfen. Dabei werden Versuchszyklen von 8 Stunden Dauer gefahren, danach wird regeneriert und es werden mindestens 6 Versuchszyklen für jeden Kontakt ausgewertet. Außerdem wird bei den Prüfungen im 1 Ltr.-Ofen noch ein Dauerversuch gemacht, bei dem festgestellt wird, wie lange unter bestimmten Bedingungen der Katalysator belastet werden kann, bis eine Reaktionstemperatur von 535° erreicht ist. Alle diese Prüfungen werden mit einem Erdölbenzin mit 28% Naphthenen und 23% Aromaten durchgeführt. Bei besonders wichtigen Katalysatoren kann auch eine Prüfung in einem 40 Ltr.-Ofen durchgeführt werden. Diese Apparatur besteht, ähnlich wie technische Anlagen, aus mehreren hintereinandergeschalteten Öfen, die sowohl adiabatisch wie isotherm gefahren werden können, und einem dahintergeschalteten Raffinationsofen.

Die Prüfung in 100 ccm-Öfen wird zuerst durchgeführt. Sie gibt nur ein Bild über die Temperatur, bei der der Kontakt arbeitet. Aus den 6 Einzelversuchen wird die Temperatur ermittelt, die der Kontakt benötigt, um ein Produkt mit 65 Gew.% Aromaten zu liefern. Außer dieser Temperatur kann man bei diesen Versuchen auch die Aufspaltung in leichtsiedende Anteile, d.H. Anteile, die unter 100° sieden, ermitteln. Diese Zahlen sind nicht absolut reproduzierbar; es zeigt sich aber, daß die verschiedenen Tonerdetypen verschieden stark spalten.

Da die Katalysatoraktivität stark vom Molybdänsäuregehalt abhängt, ist es wichtig, den Katalysator stets mit gleichem Molybdänsäuregehalt zu vergleichen. Da die Tränkung häufig schwankende Molybdänsäuremengen liefert, wird bei jedem der eingebauten Katalysatoren der Molybdänsäuregehalt analytisch bestimmt und die experimentell ermittelte Temperatur korrigiert. Die 1 Ltr.-Öfen geben außer der Aktivität, also der Temperatur, die für die Erreichung von 65 Gew.% Aromaten notwendig ist, und der Spaltung in flüssige unter 100° siedende Anteile auch noch die Ausbeute an flüssigen Produkten.

In der Abbildung 1 werden einige Ergebnisse der Prüfung verschiedener DHD-Kontakte gezeigt. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen 1 Ltr.- und 100 ccm-Öfen im allgemeinen recht gut ist, wenn auch gewisse Abweichungen, auch einige Ausreißer, da sind. Hierzu ist zu bemerken, daß im 1 Ltr.-Ofen die Kontakte in der normalen Stückgröße, wie sie auch technisch verwendet werden sollen, geprüft werden, während in dem 100 ccm-Ofen nur ein feiner gekörnter Kontakt eingebaut werden kann. Die Abbildung zeigt auch einen Kontakt, der in der technischen Anlage Pölitz etwa 1 Jahr in Betrieb war, aus Oppauer Tonerde hergestellt ist und der während dieses einen Jahres zwar etwas an Aktivität verloren hat, aber immer noch gut verwendbar ist.

Einiges sei noch über die Festigkeit des Kontaktes bemerkt. Man sieht in der ersten Spalte der Tabelle, daß die Festigkeit des Kontaktes von Aluminattonerde in verhältnismäßig weiten Grenzen schwankt, während die Sulfattonerde in der Festigkeit durchweg gut ist.

Die Aluminat- und Sulfattonerde unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Wir-

kung, wie die Abbildung 2 zeigt. In dieser Abbildung sind aus 8 Std.-Versuchen die Ausbeuten an DHD-Abstreifer mit 65 Gew.% Aromaten gegen die Temperatur, die zur Erreichung dieses Ergebnisses notwendig ist, aufgetragen. Dabei zeigt sich, daß für die beiden Tonerdetypen zwei verschiedene Kurven gezeichnet werden müssen und zwar liegt die Sulfattonerde bei gleicher Aktivität in der Ausbeute über der Aluminattonerde. Die beiden Tonerden unterscheiden sich auch in der Zyklusdauer und zwar hat hier die Aluminattonerde mit 120 Stunden einen deutlichen Vorteil gegenüber der Sulfattonerde mit etwa 70-Stunden. Für die zukünftige Entwicklung ergibt sich also bei der Aluminattonerde eine Züchtung auf größere Festigkeit und geringere Gasbildung bei der Sulfattonerde auf höhere Aktivität und längere Zyklusdauer.

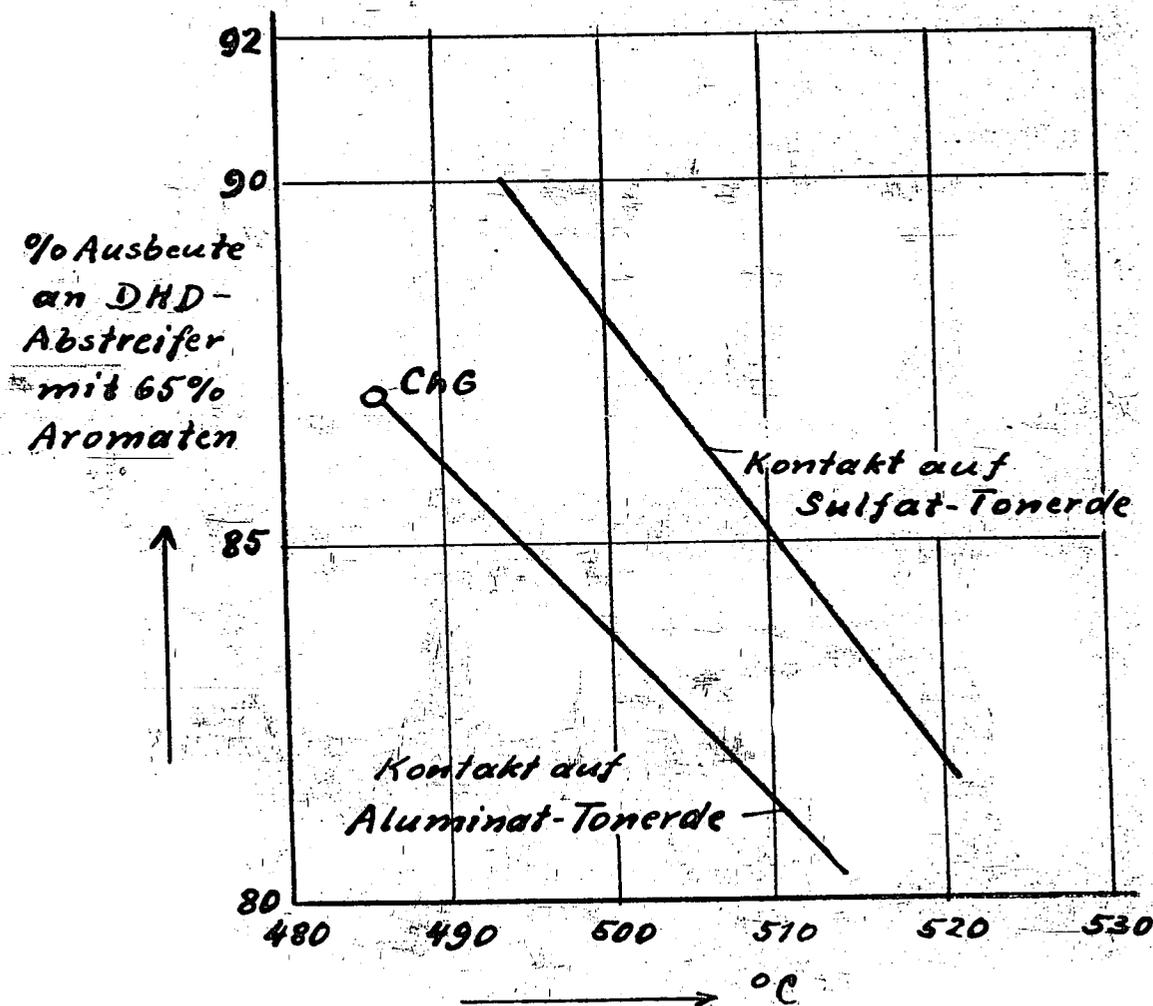
Abbildung 1

Prüfung von DHD-Kontakten in 1 Ltr.- und 100 ccm-Öfen

Kontakt	Festigkeit (Abrieb) %	Bei 65 % Aromaten im DHD-Abstreifer			
		1 Ltr.-Ofen		100 ccm-Ofen	
		Ofen- temp. °C	%-100°	Ofen- temp. °C	%-100°
<b>Aluminat-Tonerde</b>					
7360 auf Tonerde K 1544 g 4	98	504	17	490	13
" FaB 1456-1531	85	511	22	-	-
" " 1532-1576	86	516	19	-	-
" " 1577-1638	92	502	20	498	15
" " 1673-1678	73	484	16,5	493	15
" Ausbau Pölitz (FaB 562-581)	96	503	20	498	15
" Einbau Pölitz (FaB 562-581)		(490)	-	-	-
<b>Sulfat-Tonerde</b>					
7935 FaB 535-543	99	498	15	520	17
" " 655-694	97	525	21	(518 527)	16 17
" " 695-734	98	512	17,5	515	14
" " 735-774	99	495	18	507	14
" " 580-654	96	495	15	493	12

163002617

### DHD-Kontaktaktivität und Ausbeute



Diskussion.

Dr. W i e t z e l

fragt nach der Prüfmethode in Leuna.

Dr. H u l a

Leuna bestimmt den Anilinpunkt und führt die Prüfung in zwei Perioden durch.

Dir. Dr. H e r o l d

definiert die Aktivität nach dem Prüfverfahren des Hochdrucks Lu als diejenige, die einer Reaktionszeit entspricht, bei der 65 % bei 530°C erhalten werden.

Dr. D o n a t h

Da die Temperaturabhängigkeit verschiedener DHD-Kontakte verschieden ist, wird bei uns die Prüfung so durchgeführt, daß die Temperatur, bei der 65 % Aromaten gebildet werden, ermittelt wird. Außerdem wird die Reaktionszeit bestimmt, bis eine Temperatur von etwa 530° beim Fahren auf 65 % Aromaten erreicht wird.

Dr. H u l a

erwähnt die Kohlenstoffabscheidung bzw. Koksbildung und stellt fest, daß diese druckabhängig ist.

Dir. Dr. H e r o l d

fragt, ob unter Ausbeute allgemein die Ausbeute von Gasbenzin und Flüssigbenzin zusammen zu verstehen sei.

Dr. D o n a t h

Unter Ausbeute wird C<sub>4</sub>-freies Benzin verstanden.

Dir. Dr. H e r o l d

Wie unterscheidet sich die Sulfattonerde von der Aluminattonerde hinsichtlich der Koksabscheidung?

Dr. D o n a t h

Die Sulfattonerde bildet weniger Koks, ist aber auch empfindlicher gegen Koksabscheidung.

Dr. H i l l

weist darauf hin, daß Unterschiede im Schüttgewicht zwischen Sulfat- und Aluminattonerde bestehen.

Dr. N o n n e n m a c h e r

bemerkt, daß mit der Prüfmethode von Leuna die Sulfattonerde zu schlecht beurteilt wird, da diese lediglich die Aktivität und nicht aber auch die Ausbeute erfaßt.

7) Dr. K i e n i t z : Arbeiten zur Verbesserung der Kontakte für Dehydrierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe.

Der Dehydrierungsreaktion von Butan zu Butylen ist eine Kohlenstoffabscheidung charakteristisch, die eine starke Verminderung der Aktivität des Kontaktes bedingt. Die Arbeitsdauer eines Kontaktes beträgt bei guter Ausbeute etwa 7 Stunden; nach dieser Zeit muß der Kontakt regeneriert werden. Untersuchungen über günstige Zusammensetzungen von Kontakten wurden in der Weise angestellt, daß entweder auf eine Verminderung der Kohlenstoffabscheidung geachtet wurde oder daß bei gleicher Kohlenstoffabscheidung eine längere Wirksamkeit des Kontaktes erzielt wurde. Zur Feststellung, ob geringe Beimengungen die Wirksamkeit des Kontaktes in der geschilderten Weise beeinflussen können, wurden in Reihenversuchen zunächst die Hauptzusammensetzung der verwandten Chromoxyd-Tonerde-Katalysatoren festgestellt. Butylengehalt des Reaktionsgases, abgeschiedener Kohlenstoff in Prozenten der Umsetzung und Haltbarkeit des Kontaktes (Aktivitätsabfall während einer Fahrt) sollen die zu untersuchenden Kontakte charakterisieren. Bei der Herstellung der Tonerdeträger wurden der reaktionsfähigen Tonerde (RT) verschiedene Mengen hochgeglühter Tonerde gleicher Herkunft (AT aus RT) beigemischt und festgestellt, daß für die hier verwandte Tonerde ein AT-Zusatz von 80% (bezogen auf  $Al_2O_3$ ) sich am günstigsten auswirkt. Der günstigste Chromgehalt liegt bei 8 Mol %. Es wird bemerkt, daß für jede Tonerde infolge ihrer unterschiedlichen Aktivität ähnliche Untersuchungen für die günstigste Zusammensetzung angestellt werden müssen. Ein Alkalizusatz bewirkt eine Veränderung der Stärke der Kohlenstoffabscheidung, Kalium vermindert sie erheblich. Für geringe Mengen dem Kontakt zugesetzte Phosphorsäure, Kieselsäure, Borsäure und allgemein anorganische nicht flüchtige Säuren wurde neben einer Verminderung der Kohlenstoffabscheidung und des Aktivitätsabfalles eine Erhöhung des Butylengehaltes des Reaktionsgases und damit des Umsatzes festgestellt. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Verwendung der Dehydrierungsreaktion als Testmethode zur Beurteilung der Aktivität die Reaktionstemperatur eine bedeutsame Rolle spielt, da die für verschiedene Kontakte günstigste Reaktionstemperatur keineswegs die gleiche ist.

Diskussion.

Dir. Dr. H e r o l d

fragt, ob zur Vermehrung Erdalkalichlorid, z.B. Bariumchlorid, den Tonerdekatalysatoren in geringen Mengen schon versuchsweise zugesetzt wurde, wie dies früher in Leuna vorgenommen worden ist.

Dr. K i e n i t z

erwidert, daß Versuchsreihen dieser Art in Angriff genommen sind, daß aber augenblicklich zunächst Versuche zur vollständig sicheren Reproduzierbarkeit einmal gefundener Ergebnisse angestellt werden (Sicherung der Testmethode).

Dr. L a n g e :

Es ist in den letzten Vorträgen und Diskussionen mehrfach die Ansicht vertreten worden, daß die Reproduzierbarkeit der Herstellung von spezifisch wirkenden Tonerden schlecht sei. Auf Grund der von Dr. Kienitz vorgetragenen Befunde und anderer Erfahrungen ist dazu unbedingt eine Einschränkung notwendig. Hier decken sich nämlich Labor- und Betriebsversuch im Herstellungsverfahren der AT hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften. Die fraglichen Träger sind charakterisiert durch einen Gehalt an Bayerit. Es kommt offenbar darauf an, daß man die Erkenntnisse über die Wirkungsweise der verschiedenen Verfahrensschritte nur sinngemäß anwendet, dann ist die Reproduzierbarkeit bei Dehydrierungskontakten ziemlich gewährleistet.

8) Dr. H u l a : Der Einfluß des Natriumgehaltes beim HF-Kontakt.

Aktivitätsschwankungen ließen die Vermutung aufkommen, daß der Na-Gehalt der Tonerde auf die Aktivität des HF-Kontaktes einen Einfluß hatte. Untersuchungen dazu, die durch verschieden langes Auswaschen ein und derselben Tonerde sowohl als auch durch nachträgliches Aufbringen des Natriums auf den fertigen Kontakt angestellt worden waren, beweisen, daß tatsächlich eine starke Abhängigkeit der Aktivität vom Na-Gehalt besteht und daß die äußerste zulässige Natriummenge bei etwa 0,1% angenommen werden muß.

Diskussion.

Dr. W i t t m a n n

fragt nach der Anwendungsmöglichkeit der geschilderten Methode, insbesondere nach ihrer Genauigkeit.

Dr. H u l a :

Die Photometermethode ist bisher als die geeignetste Prüfmethode hinsichtlich der betriebsmäßigen Dauerkontrolle und der verlangten Schnelligkeit befunden worden. Darüber hinaus ist sie für Gehaltsbestimmungen von wenigen Zehntelprozenten als Prüfmethode für die üblichen Bestimmungsverfahren anwendbar.

Dr. L a n g e :

Die Angaben über den Auswaschverlauf von Natrium können durch meine diesbezüglichen Versuche vollauf bestätigt werden. Beim Waschen läßt sich mit rel. kleinen Mengen Wasser die Hauptmenge Natrium entfernen, wenn man nur dafür Sorge getragen hat, daß die Mutterlauge weitgehend abgepreßt war. Der verbleibende Rest an Natrium ist aber selbst durch größere Waschwassermengen kaum mehr wesentlich zu erniedrigen. Eine Verminderung des Natriumgehaltes tritt erst mit der Zeit oder bei Modifikationswechsel des Hydrates ein und dies darf dann wohl als Adsorptionsrückgang angesehen werden.

Dr. H u l a :

Die experimentellen Befunde sind die gleichen wie in Leuna. Das Absinken des Natriumgehaltes im Hydroxyd geht hinsichtlich seiner Abhängigkeit in den angewandten Waschwassermengen fast konform mit dem Verdünnungsgesetz.

Dr. von F ü n e r :

Wie steht es mit zweiwertigen Ionen, die im Austausch in die Hydrate und den Kontakt gelangen können ?

Dr. H u l a :

Zweiwertige Ionen sind durchweg als Kontaktgifte anzusehen.

Dir. Dr. H e r o l d

bestreitet diese Ansicht und schränkt sie ein.

9) Dr. H u l a : Über eine neue Fällungsweise der Aktivtonerde.

Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung der Aktivtonerde liegt in der Tatsache, daß es bis heute nicht möglich ist, sie in hochaktiver Form reproduzierbar herzustellen. Es wird ein neues Fällungsverfahren beschrieben, das eine reproduzierbare Herstellung der Aktivtonerde ermöglicht und seine Brauchbarkeit durch Zahlen belegt. Diesem Verfahren liegt der Gedanke zugrunde, daß durch rasche, vollkommene Mischung der Fällungslösungen eine Aggregation der primär entstehenden Hydroxydkeime in einer homogenen Lösung und daher gleichmäßig erfolgt. Um dies zu erreichen, ist es erforderlich, die Fällung auf engstem Raum in der Weise vorzunehmen, daß die Fällungsprodukte mit den Ausgangslösungen nicht mehr in Berührung kommen können. Eine Apparatur, die diesen Ansprüchen vollkommen genügt, wurde in Form einer Mischdüse gefunden. Es ergibt sich, daß bei dieser Fällungsweise sowohl das  $p_H$  als auch die Natriumhydrat-Konzentration bei der Fällung nicht vom Einfluß auf die katalytische Aktivität des entstandenen Hydroxydes ist. Über den Einfluß von Düsenkonstruktion, Durch-

flußgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration usw. sind noch Versuche im Gange.

Diskussion.

Dr. L a n g e :

Ob die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit von Aktivtonerde in hochaktiver Form durch die Einwirkung von sauren und alkalischen Schlieren o.Ä. erklärt werden kann, erscheint fraglich, denn die Rührung und Durchmischung bei den nichtkontinuierlichen Fällweisen ist sehr intensiv. Vor allem sollten sich doch auch größere Schwankungen bei der  $p_H$ -Messung ergeben; dies ist aber nicht der Fall.

Dir. Dr. H e r o l d :

Das könnte an der Trägheit der Elektrode liegen, die derlei Effekte verdeckt.

Dr. L a n g e :

Dies wäre möglich. Über die Trägheit der von uns zur Messung angewandten Sb-Elektrode ist nichts bekannt. Andererseits darf man die momentane Wirkungsweise saurer und alkalischer Schlieren in der Beeinflussung der Teilchengröße auch nicht überschätzen. Der Hauptunterschied gegen die diskontinuierliche Methode besteht wohl darin, daß bei einer konstanten Konzentration an  $Al_2O_3/1$ , die ziemlich hoch ist, gefällt wird. Unerklärlich bleibt aber das Auftreten von Bayerit in der RT, zumal aus unserem Versuch hervorgeht, daß höhere Konzentrationen wohl die Teilchengröße beeinflusst, nicht aber bei den  $p_H$ -Werten zwischen 6.5 und 8.5 einen Modifikationswechsel von Böhmit nach Bayerit bedingt oder erleichtert. Es ist anzunehmen, daß irgendwie nach der Fällung eine Alterung eingetreten ist.

Dr. H u l a :

Eine Erklärung für diesen Modifikationswechsel kann nicht erbracht werden. Man darf nach den Befunden der

röntgenographischen Untersuchung immer nur von Gemischen der Modifikationen sprechen, in denen dann die angeführte überwiegend vorhanden ist. Es kommt im übrigen, wie die Zahlen zeigen, im Hinblick auf die Aktivität gar nicht auf die Modifikation an.

Dr. Hilll :

Man müßte vielmehr annehmen, daß andere Eigenschaften, wie z.B. die Teilchengröße durch dieses Verfahren besonders beeinflußt würden.

Dr. Hulla :

Untersuchungen über mögliche Zusammenhänge dieser Art sind vorgesehen.

Dr. Herbst :

Wie ist das gefällte Produkt weiter verarbeitet worden ?

Dr. Hulla :

Die Niederschläge wurden dann durch Dekantation gereinigt, was oft in langen Zwischenräumen vor sich ging.

Dr. Herbst :

Dann liegt hier vielleicht die Erklärung für den Modifikationswechsel.

Dr. Hilll :

Vielleicht spielt die Fällungstemperatur hierbei eine Rolle, denn die Reaktionswärme wird schnell abgeführt, da in V2A gearbeitet worden ist.

Dr. Lange :

Das würde in Einklang stehen mit Befunden von V. Kohlschütter und Mitarbeitern, wonach aus Alkalialuminat bei höherer Temperatur und langsamer Abscheidung sofort Hydrargillit, bei schnellerer Abscheidung in der Kälte sofort Bayerit erhalten werden kann. Dies Problem der Alterung und des Überspringens von Modifikationsstufen muß aber noch eindeutig geklärt werden, da, wie aus allen Befunden bisher hervorzugehen scheint, neben der Teilchengröße auch die Modifikation

für Aktivitätsfragen doch eine erhebliche Rolle spielt.

Dr. Schaefermann: Die angeführte Fällungsmethode wird seit längerer Zeit bei der Fällung von Zink-Wolframat und bei der Herstellung von Molybdänrot angewandt. Hierbei konnte auch festgestellt werden, daß die erhaltenen Niederschläge sehr gut auswaschbar waren und die Reproduzierbarkeit eine sehr brauchbare war.

Dr. Wittmann verweist auf gleiche Fällungsverfahren in der Pigmentindustrie,

Dr. Wietzel stellt die Teilchengrößenbestimmung als unbedingt erforderlich heraus.

II. Verformung der Tonerde.

1) Dr. H i l l : In Leuna beschrittene Wege zur Verformung von Aluminiumoxyd.

Tonerde mittels Pillenpressen zu verformen ist schwierig. In Leuna wurde die Eigenschaft von peptisiertem Tonerdehydrat, bei der Trocknung zu harten Körpern zu erstarren, benutzt, um neue Wege zu beschreiten, die insbesondere kugelige Tonerdeformlinge ergaben. In Dragee-Trommeln wurden aus Tonerdepulver unter Zugabe von verdünnten Säuren oder Tonerdesolen kugelige Formlinge hergestellt, oder aus plastischer Masse bestehende Strangpreßlinge wurden in den gleichen Trommeln zu Kugeln abgerundet. Nachdem aber auch Brikettiermaschinen, Rillenwalzen und andere Sonderkonstruktionen nicht den gewünschten Erfolg brachten, wurde die Rollmaschine der Firma Franke, Leipzig, zur Erzeugung von Kugeln eingesetzt. Dazu war es nötig, plastische Massen zu bekommen, die auch in Duplex-Knetern der Firma Werner & Pfleiderer aus feingemahlenem Tonerdeoxyd und Oxyhydraten unter Zugabe von etwas Salpetersäure und anderen Komponenten hergestellt werden konnten. Mittels Schneckenpressen wurden Stränge erzeugt, die in der Rollmaschine zu Kugeln verformt wurden. Wichtig für die Herstellung der Massen und auch der Härte der Endprodukte ist die Mahlfeinheit der Ausgangsmaterialien. (Vergleich mit Zement bzw. Beton)

Notwendige Siebanalyse:

10 % kleiner als 16 900 Masch./cm<sup>2</sup>  
80-85 % kleiner als 10 000 Masch./cm<sup>2</sup>  
10- 5 % kleiner als 4 900 Masch./cm<sup>2</sup>.

Auch bei der Verformung von Aktivtonerde für die AT 244-Kontakte und bei der Erzeugung von harten Würfeln aus Aktivtonerde ist diese Feinheit zu beachten. Heute gelingt es, Aktivtonerde und reaktionsfähige Tonerdegemische in Kugeln zu verformen. Nachdem seit Jahren die plastischen Massen durch teilweise Peptisation des Tonerdehydrats gewonnen wurden, ist es neuerdings gelungen, feingemahlene Aktivtonerde durch Zugabe von mechanisch hergestellten kolloiden Suspensionen in Massen zu überführen, die ebenfalls nach Verarbeitung und Glühung mit denselben Maschinen außerordentlich harte und abriebfeste Formlinge ergeben.

- 2) Dr. L a n g e : Über Verformung von Tonerde in der Strangpresse.  
(f. Dr. Drexler)

Die Erfahrungen hinsichtlich der Anwendung der Strangpresse, über die Herr Dr. Hill berichtet hat, entsprechen durchaus den Erfahrungen, die auch hier in Oppau seit längerer Zeit gemacht wurden. Die Strangpresse ist leider zur Mechanisierung der umständlichen Verformung von Hand nicht anwendbar, da die katalytische Aktivität der Träger und Kontakte durch Vorbehandlung in der Strangpresse erheblich verschlechtert wird.

Diskussion.

Dir. Dr. H e r o l d

stellt im Anschluß an die Ausführungen von Dr. Lange über die Strangpresse die Frage, wann eine Verformung der plastischen Tonerde zu Kugeln von Hand durchgeführt wird, wenn dazu technische Möglichkeiten vorhanden sind.

Dr. L a n g e u. Dr. H i l l betonen, daß die katalytischen Eigenschaften eines Katalysators bei der mechanischen Verformung erheblich leiden, daß z.B. der Anilinpunkt bei dieser Herstellung bis auf +3 steigt.

- 3) Dr. G o n r a d : Oppauer Arbeiten zur Herstellung von Kugelkontakten auf  $Al_2O_3$ -Basis.

Chromtonerdepaste mit Oppauer RT läßt sich gut auf Frankonia-Maschinen zu Kugeln verformen. Bei einer Tonerdepaste störte zunächst die seifige Beschaffenheit. Die Verwendung von Aluminiumnitrat als Peptisationsmittel

ergibt eine geschmeidige gut verformbare Paste.

Versuche, Tonerde auf Kilianpressen in angenäherte Kugelform zu pressen, führten erst dann zu einem befriedigenden Ergebnis, als das lästige Kleben der Tonerde an den Stempeln und Matrizen durch Bestreuung mit Aluminiumseife beseitigt wurde. Es wurde bei der Firma Kilian eine größere Menge (250 Liter) seifenförmiger Tonerdekontakt hergestellt und in Oppau mit Chromverbindungen getränkt. Der Kontakt gab im Leunaer Versuchsofen befriedigende Resultate bezüglich Umsatz und Schleusbarkeit.

Diskussion.

- Dr. von F ü n e r : Die von Dr. Conrad erwähnte Kaolin-Beimengung zu Tonerdekatalysatoren ist für das DHD-Verfahren nicht brauchbar.
- Dr. C o n r a d : Der Kaolinzusatz erfolgt nur zur Erhöhung der mechanischen Eigenschaften.
- Dr. von F ü n e r betont, daß aus Oppauer Tonerde eine Herstellung von Pillen nicht möglich ist.
- Dr. C o n r a d weist darauf hin, daß bei der Herstellung von Pillen eine Beimengung weniger Prozente Aluminiumseife von großer Bedeutung ist.
- Dr. A n t h e s fragt, ob Pillen von 15 mm  $\phi$  auf diese Weise noch hergestellt werden können.
- Dr. C o n r a d : Ist möglich.
- Dr. von F ü n e r erwähnt nochmals die Schwierigkeiten, besonders die bei der Ablösung der Pillen aus der Preßform entstehen.
- Dr. G r i m m fragt nach der Methode des Einstreuens der Formen bei der Pillenherstellung.
- Dr. C o n r a d schildert die in Oppau angewandte Methode.

163002629

III. Prüfung der Tonerde.

1) Dr. Herbst: Beobachtungen bei der röntgenographischen Untersuchung von Tonerdekontakten.

Verschiedene aktive Tonerden lassen bei der röntgenographischen Untersuchung keinerlei Unterschiede erkennen, gleichgültig ob es sich um kreidige oder porzellanartige Produkte handelt, ob dieselben brauchbare oder unwirksame Kontakte ergeben. Stets wird das Diagramm des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten, ohne daß Beimengungen oder Unterschiede der Teilchengröße oder Gitterstörungen zu erkennen wären. Der Umstand, daß aber das Vorprodukt, nämlich die reaktionsfähige Tonerde bei der Röntgenuntersuchung bald als reiner Böhmit, bald als solcher mit kleineren oder größeren Anteilen an Bayerit gefunden wird und ein Bayeritgehalt offenbar für die Eigenschaften der aus solcher RT hergestellten AT günstig ist, gab Veranlassung dazu, die Umwandlung von Böhmit und Bayerit (und zur Ergänzung auch von Hydrargillit) in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  röntgenographisch zu verfolgen.

Proben der genannten Substanzen wurden jeweils eine Stunde in Stickstoffstrom auf eine bestimmte Temperatur erhitzt und dann davon Debye-Aufnahmen hergestellt. Es zeigte sich, daß Böhmit bei  $400^\circ$  die ersten Spuren der Umwandlung zeigt und daß bei  $450^\circ$  alles in  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt war. Bei Bayerit beginnt die Umwandlung schon unterhalb  $300^\circ$  und ist bei  $400^\circ$  vollständig, während Hydrargillit bei  $250^\circ$  bereits die ersten Veränderungen zeigt, aber erst oberhalb  $500^\circ$  alles als  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  vorliegt. Die Teilchengrößen der Umwandlungsprodukte sind verschieden: Böhmit lieferte ein  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Teilchen von  $27 \text{ \AA}$ , Bayerit ein solches mit Teilchen von  $44 \text{ \AA}$ ; (für das Produkt aus Hydrargillit lag der Wert zwischen diesen beiden, bei  $33 \text{ \AA}$ ). Dieser Befund war umso erstaunlicher, als AT diese Unterschiede in der Teilchengröße nicht zeigt, gleichgültig ob sie aus reinem Böhmit oder aus einer RT, welche Bayerit enthält, entstanden war. Es wurden deshalb Mischungen von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus Böhmit und aus Bayerit auf ihre Teilchengröße hin röntgenographisch untersucht und es ergab sich: bis zu einem Mischungsverhältnis beider von etwa 1:1 zeigten die Mischungen praktisch die Teilchengröße der kleineren Komponente, erst bei höherem Anteil des größeren Bestandteiles steigt die Teilchengröße merklich an.

Eine Erklärung für diese Erscheinung kann nicht gegeben werden, es muß nur darauf hingewiesen werden, daß, wie diese Untersuchung zeigt, die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung bei Mischung von feinen und groben Teilchen nicht unter allen Umständen einen Mittelwert liefert. Es ist also anzunehmen, daß aus Bayerit enthaltenden Vorprodukt entstandene AT ein Gemisch aus feinen und groben  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Teilchen darstellt und daß den letzteren eine besondere Rolle bei der katalytischen Wirksamkeit zufällt.

Diskussion.

Dr. R ö b e r zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen und Röntgendiagramme von getemperten Tonerdeproben. Gemeinsam mit den Röntgenaufnahmen ergibt die Untersuchung durch Elektronenstrahlen guten Aufschluß über den Aufbau und die Art des Aluminiumoxyds.

Dr. P e t e r s erwähnt, daß die Röntgeninterferenzen den Aufbau des gesamten Tonerdeträgers wiedergeben und daß zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit Elektronenbeugungsaufnahmen herangezogen werden können. Auf diese Weise sind Untersuchungen der Umwandlung der Oberflächenbeschaffenheit möglich.

Dr. R ö b e r hat Tonerdefällungen erhalten, die nach Röntgenuntersuchungen für amorph anzusprechen sind, gemäß Elektronenbeugungsaufnahmen jedoch nicht strukturlos sind.

Dr. O t t o schildert verschiedene unterschiedliche linienreiche und linienarme Bayerit-Strukturen der Tonerdebetriebsfällungen. Die Bayerit-haltig waren, zeigten stets das linienarme Röntgendiagramm.

163002631

2) Dr. P e t e r s : Untersuchung von Aktiv-Tonerde nach der Hahnschen Emaniermethode.

Es wurden an AT glasig (Stö) und kreidig (Hau) mittels der Hahnschen Emaniermethode die inneren Oberflächen bestimmt. Es ergab sich, daß diese bei beiden Kontakten fast gleich sind. Sie betragen etwa  $16 \text{ m}^2/\text{g}$ . Daraus errechnet sich eine vorliegende Größe der Sekundärteilchen von  $10^{-5} \text{ cm}$ , die 25 mal größer ist als die röntgenographisch ermittelte Primärteilchengröße.

Die Erhitzungsdiagramme zeigen:

- 1) daß ein gutes Auswaschen wichtig ist für die Ausbildung der inneren Oberfläche,
- 2) daß schlecht gewaschene AT schneller sammelkristallisiert,
- 3) daß die AT oberhalb  $700^\circ$  ohne scharfen Umwandlungspunkt vom  $\gamma$ -Gitter auf das  $\alpha$ -Gitter zusammensintern.

Fluoreszenz-Analyse nach Prof. Tomaschek.

Von R. Tomaschek-München wurde eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, etwas auszusagen über die Größe und Struktur der elektrischen Felder, die Oberflächenatome eines festen Körpers auf ein in ihre Nähe gebrachtes Europium-Atom ausüben. Dazu wird das eingebaute Europium-Atom durch U.V. zur Fluoreszenz angeregt und die erzeugte Fluoreszenzstrahlung spektographisch analysiert. Es gelingt ihm z. B. röntgenographisch identisches  $\text{MnO}$  verschiedener Herstellungsart deutlich zu unterscheiden.

Die von Tomaschek an Aktiv-Tonerden durchgeführten Versuche bedürfen der Ergänzung und die Ergebnisse weiterer Diskussion.

3) Dr. A b r a h a m c z i k : 163002632  
Physiko-chemische Untersuchungsmethoden  
für Aktiv-Tonerde.

Die Aufgabe, die dem Analyt.Labor.Op. gestellt wurde, ist die Kennzeichnung der Tonerde durch physikalisch-chemische Analysenwerte. Statistische Auswertung der Ergebnisse soll später ermöglichen, aus dem einen oder anderen dieser Kennwerte auch die Brauchbarkeit der Tonerden für den bestimmten Zweck zu schließen.

Von den in verschiedenen Richtungen durchgeführten Arbeiten wurden 2 Verfahren in dem Referat behandelt: Die Bestimmung des Porenvolumens als Beispiel für eine auch betriebsmäßig ausführbare Bestimmung und die Anwendung der Elektrodialyse als Beispiel für eine Labormethode, die Einblick in den inneren Bau der Tonerden geben soll. Die Bestimmung des Porenvolumens gibt Aufschluß über den Grobbau der Tonerden. Man benötigt hierzu die pyknometrische Bestimmung der "wahren" Dichte, z.B. mit Benzol oder Wasser als Pyknometerflüssigkeit und der "scheinbaren" Dichte mit Quecksilber als Pyknometerflüssigkeit. Während Benzol oder Wasser auch die feinsten Poren erfüllen, dringt Hg nur in die ganz großen Poren ein. Durch einfache Rechnung ermittelt man aus den beiden Werten das Volumen der feinen Poren und gibt es in Prozenten des Gesamtvolumens an. In den untersuchten AT-Proben schwankt das Porenvolumen zwischen 45 und 70%. AT mit weniger als 58 % Porenvolumen ist im allgemeinen porzellanartig, mit mehr als 60 % ausgesprochen kreidig.

Die Elektrodialyse der Tonerde erfolgt in einer aus 3 Kammern bestehenden Apparatur. Die zylindrischen Kammern sind durch Membranen (Pergament oder Cell-phan) voneinander getrennt. Die Mittelkammer enthält die zu dialysierende Substanz in wässriger Aufschlämmung, die beiden äußeren enthalten je eine Elektrode und werden dauernd oder in bestimmten Zeitabständen mit destilliertem Wasser durchspült. Während die Tonerde die Poren der Membranen nicht passieren kann, wandern ihre möglichen Nebenbestandteile (insbesondere Na,  $\text{NH}_4$ , Ca, Mg,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ) in die Nebenkammern und werden entfernt. Bei Anwendung von Spannungen bis zu 220 Volt kann z. B. AT im Verlauf einiger Tage quantitativ von Na und  $\text{NO}_3$  und zum größten Teil von Ca, Mg und  $\text{SO}_4$  befreit werden. An Stelle dieser Ionen enthält das Tonerdegerüst nunmehr H und OH-Gruppen. Dementsprechend ist das Verhalten der elektrodialysierten Tonerde ein ganz

163002633

anderes, z.B. bei der Benzoladsorption, als das des unbehandelten Kontaktes. Die Entfernung der Ionen aus der Tonerde erfolgt nicht gleichmäßig. Während der Nitratgehalt sehr rasch bis 0 abnimmt und auch das Sulfat sich kontinuierlich, aber viel langsamer vermindert, zeigt die Elektrodialyse des Na-Gehaltes eine deutliche, von Probe zu Probe verschiedene Periodizität, die vermutlich in verschiedener Bindungsart des Na ihre Ursache hat.

#### Diskussion.

Dr. O t t o

erwähnt, daß die Feststellung der Lichtbrechung von Tonerdekatalysatoren auch eine Methode zur Untersuchung ihrer Eigenschaften darstellt und daß durch sie möglicherweise eine Vorwegnahme des Röntgenbefundes gegeben ist.

4) Dr. L a n g e : Prüfung der Absorptionsfähigkeit und Aktivität von Aktiv-Tonerde.

Die Prüfungen der Absorptionsfähigkeit und der Aktivität z.B. bei der Wasserabspaltung von aktiver Tonerde dienen zwei verschiedenen Zwecken. Einmal soll geprüft werden, wie die jeweilige Tonerde als Adsorbens und Katalysator allgemein wirkt. Zum anderen soll die Untersuchung ergeben, ob zwischen Herstellungsverfahren der Tonerde, adsorbierender bzw. katalytischer z.B. wasserabspaltender Wirkung und komplizierter verlaufenden katalytischen Reaktionen an dieser Tonerde z.B. Dehydrierung und Hydrierung Be-

163002634

ziehungen bestehen, die es ermöglichen würden, die relativ einfachen Untersuchungsverfahren, wie Absorption oder Dehydratisierung als Testverfahren für die Aktivität der betreffenden Tonerde für kompliziertere Reaktionen an ihr anzuwenden. Eine allgemeine Testmethode auf Grund der Überlegungen ist bisher nicht gefunden worden.

Es wurde sodann zunächst Tonerde in der Funktion als Adsorbens besprochen und zwar im Vergleich zu weit-, mittel- und engporigem Kieselgel. Vergleicht man z.B. Gleichgewichtsbelastungen in Abhängigkeit zum Benzolgehalt eines Gasgemisches von einer "porzellanartigen" und einer "kreidigen" AT mit denen der verschiedenen Kieselgelsorten, dann verhalten sich die Tonerden allgemein wie mittelporige Kieselgele. Eine tatsächlich engporige Tonerde ist bisher nicht gefunden worden. Entsprechende Ergebnisse werden beim Vergleich der isothermen Absorption von Wasserdampf an Kieselsäure und an aktiver Tonerde, sowie beim Vergleich der Gleichgewichtsbelastung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Luft bei verschiedenen Temperaturen gefunden.

Weiterhin wurde die Dehydratisierung von Isobutylalkohol zu Isobutylene besprochen, wobei insbesondere zu bemerken ist, daß bei Anwendung der sonst als guter Dehydratisierungskontakt bekannten Tonerde Typ 626 teilweise im Spaltwasser beträchtliche Mengen Aldehyd, daneben Äther und reichliche Mengen unumgesetzter Alkohol gefunden werden, während eine nach anderem Verfahren hergestellte Tonerde (Typ 967) die Reaktion gegenüber Typ 626 deutlich verschieden beeinflusst, insbesondere, wenn man die Reaktionstemperaturen mit in Betracht zieht.

Für die Dehydratisierung von Isobutylalkohol:

Allgemein gilt:

- 1) Der Verlauf der Reaktion am Tonerdekontakt ist
  - a) stark temperaturempfindlich
  - b) abhängig von der Kontaktsorte.
- 2) Es ist notwendig, die Arbeitstemperatur auf jeden Kontakt abzustimmen, um den Höchstumsatz von Isobutylalkohol zu Olefinen bei nur geringen Anteilen an Alkohol, Aldehyd oder gar Säuren im Spaltwasser zu erhalten.

- 3) Bei steigender Temperatur steigt die Ausbeute an Olefinen, während der Alkohol- und Aldehydgehalt zum Spaltwasser stark abnimmt.

Diskussion.

Dr. W i o t z e l diskutiert die Kurven der Gleichgewichtsbelastung in Abhängigkeit vom Benzolgehalt des Trägergases an zwei AT und den Kieselgelsorten und vertritt den Standpunkt, daß das porzellanartige Produkt nicht dem mittelporigen, sondern dem engporigen Kieselgel ähnelt.

Dr. R a b e meint, daß die porzellanartige Tonerde einem mittelporigen Kieselgel ähnelt und regt an, die Absorptionswärme von Tonerdekatalysatoren zu messen, um durch sie einen Rückschluß auf ihre Absorptionswirkung zu haben (Bewertung von Tonerde als Absorbens gegenüber Kieselgel)

### Zusammenstellung

der Probleme Aktiv-Tonerde und Wasserlösliche-Tonerde betreffend, deren Klärung während des Tonerde-Erfahrungsaustausches vordringlich erscheinen.

#### A. Allgemeine Probleme.

- 1) Bestimmung des Energieinhaltes von AT-Trägern durch Bestimmung ihrer Lösungswärmen.
- 2) Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Größe der Primär- und Sekundärteilchen.
- 3) Einfluß der Modifikation des Oxyhydrates der RT sowie ihrer Teilchengröße auf die Eigenschaften der Endprodukte: AT und WLT.
- 4) Einfluß der Konzentration an  $Al_2O_3$  in der Fällungssuspension auf die Löslichkeit und Stabilität der WLT.
- 5) Zusammenhang zwischen der Ladung der Teilchen und der Aktivität.
- 6)  $\gamma$ - $\alpha$  Umwandlung und ihre Beeinflussung durch Druck, Temperatur, Stabilisatoren und Mineralisatoren.
- 7) Oberflächenbeschaffenheit der AT-Träger in Zusammenhang mit der Aktivität der AT (Elektronenbeugung, elektronenmikroskop. Untersuchung, Röntgenuntersuchung, Fluoreszenz-Analyse).
- 8) Einfluß der Reaktionspartner bei verschiedenen Fällungsverfahren auf die Aktivität.
- 9) Einfluß der Verfahrensschritte bei der Weiterverarbeitung von RT zu AT (Peptisieren, Abmagern, Formen, Härten, Waschen, Aktivieren).
- 10) Beeinflussung der Aktivität durch Metallionen.
- 11) Die Bedeutung der kontinuierlichen Fällung in Zusammenhang mit der Reproduzierbarkeit der katalytischen Eigenschaften (Einflüsse von Konzentration, Druck, Düsenkonstruktion).

#### B. Prüfungsfragen.

- 1) Schaffung verbindlicher Methoden zur Bestimmung der Dichte, des Schüttgewichtes an AT und der Peptisierbarkeit an RT.
- 2) Schaffung verbindlicher, allgemeiner, betriebsfester Testmethoden zur Bestimmung der Aktivität von AT-Trägern für ein Dehydrier- Dehydratisierungs- und Aromatisierungsverfahren.

- 3) Ausbau der von Leuna angewandten Punktbewertung beim HF-Verfahren und bei der Dehydrierung sowie Koordination mit anderen Prüfergebnissen.

C. Spezielle katalytische Probleme.

- 1) Verminderung der Spaltung bei Anwendung von Aluminattonerde und Verlängerung der Zyklusdauer sowie Vermehrung der Aktivität bei Anwendung von Sulfattonerde beim DHD-Verfahren.
- 2) Kohlenstoffabscheidung beim Dehydrieren von Butan zu Butylen und ihre Beeinflussung durch Zusätze bzw. durch verschieden gefällte Tonerden.

D. Probleme bei der Verformung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 1) Verbesserung der keramischen Festigkeit der AT-Träger.
- 2) Verfestigung verschiedener Tonerden in der Pillen- und Kugelpresse.

(Kienitz)

*Kienitz*

gez. G. Wietzel