

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

9256/Id
Labor-Bericht Nr. 17281
16.2.1944

3042-165
CATALYSTS
30/402

Dr. Peters.

165002642

Über den Einfluß der Zuschläge im Ammoniakkontakt auf die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Stellen.

J. v. Hoffling

*J. v. Hoffling
P. Gais*

M. v. L. Lauer

*J. v. Hoffling
10.9.44*

Über den Einfluß der Zuschläge im Ammoniakkontakt auf die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Stellen.

Übersicht

gez. G. Wietzel

Der in technischer Hinsicht so bedeutungsvollen und in ihrer wissenschaftlichen Aufklärung interessanten Synthese des Ammoniaks im Katalysator sind viele Untersuchungen gewidmet worden. Nach Erstellung der Möglichkeit, die Ammoniakbildung aus sehr reinen Ausgangsgasen zu untersuchen, ergab sich der Ausblick, an diesem Fall der Katalyse, der trotz seiner Zusammensetzung aus mehreren Einzelvorgängen ein gegenüber manchen anderen komplizierten katalytischen Reaktionen verhältnismäßig übersichtliches Modell darstellt, die Gesetzmäßigkeiten dieser Synthese unter sauberen Bedingungen zu studieren. Deshalb sollten unter übersichtlichen Bedingungen eine Reihe von Arbeiten über die Ammoniak-Reaktion durchgeführt werden, um die Einflüsse gebräuchlicher und ungewöhnlicher Aktivatoren, der gasförmigen Kontaktgifte, des physikalischen Zustandes des Kontaktes, der einzelnen kinetischen Vorgänge usw. mit möglichst vielseitigen chemischen und physikalischen Methoden zu klären. Das Ziel ist:

- 1) Dem Praktiker des Betriebes Hinweise zu geben zur Förderung seiner Produktion und ihm Aufklärung beobachteter Erscheinungen zu liefern.
- 2) Weitere Erkenntnis und Material zusammenzutragen zu dem Ziel jeder katalytischen Forschung, der Aufstellung einer auf weiter Grundlage gültigen "katalytischen Theorie".

Vorliegender Labor-Bericht bringt:

Unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen experimentellen und theoretischen Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus der

Ammoniak-Synthese wurden für Kontakte, die mit den Zuschlägen Al, Ca, K und deren Kombinationen aktiviert worden waren, kinetische Größe wie Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergie, Anzahl und Energiehöhe der aktiven Stellen ermittelt. Es wurde für die einzelnen Kontakte festgestellt, wie ihre Aktivität aus obigen Größen zustande kommt. Kalium ist die Zuschlagskomponente, die sehr aktive Zentren aufbaut.

Ferner wurde untersucht wie sich Anzahl und Energiehöhe der aktiven Zentren ändern, wenn die Kontakte durch Vergiftung mit Sauerstoff oder durch Sinterung geschädigt worden sind.

Für die sauerstoffhaltige Synthese im Frischgas wurde der Unterschied im Verhalten einiger Kontakte verglichen, wenn sie einerseits drucklos, andererseits unter 225 Atm. arbeiten.

Zur Klärung des Reaktionsmechanismus der Ammoniaksynthese am Katalysator sind viele Untersuchungen angestellt worden. Es sei besonders hingewiesen auf folgende Zusammenfassungen und Einzelarbeiten
 E. Einecke Abgeg. Hdb. d. anorg. Chem. 1935 IV B 717. W. Frankenburg
 Z. Electrochem. 39, 1933; 45, 97 und 269. Kröger Z. anorg. allg. Chem. 205, 269, 206; 289. B. Emmet und Brunauer J. Am. Chem. Soc. 55; 1738.
 Ebenso ist die Zerfallreaktion des NH_3 Gegenstand zahlreicher Forschungen gewesen, deren Ergebnisse ihrerseits wieder viele Hinweise für die Kinetik der Synthese gegeben haben. Hier seien genannt: Mittasch, Kuss und Emert. Z. Electrochem. 34; 829. Hinshelwood und Burk J. Chem. Soc. 127, 1925, 1105. G. M. Schwab und Schmidt Z. f. phys. Chem. B 3; 237, ZS Electrochemie 9, 1929; 605.

Fest steht, daß die Bildung des Ammoniaks am Katalysator sich aus einer Anzahl von Elementarreaktionen zusammensetzt, die mit dem Adsorptionsvorgang der Gase beginnt. Unter Berücksichtigung der bekannt gewordenen experimentellen und theoretischen Gesichtspunkte ist es am wahrscheinlichsten, daß der Stickstoff nach der Adsorption in einen aktivierten Zustand übergeht, wahrscheinlich eine Art Fe-Nitrid sich bildet, wodurch die nachfolgende Wasserstoffanlagerung über ein Metall-Imid, resp. Metall-Amid ermöglicht wird. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß es bisher nicht gelang, dieses Fe-Nitrid nachzuweisen und daß dieses auch nur bei Drucken von einigen 1000 Atm. beständig sein soll.^{x)} Auch der Wasserstoff geht wahrscheinlich über einen adsorbierten in einen aktivierten Zustand über, bevor er sich an der Reaktion beteiligt. Darauf deutet schon das bekannte Bestreben des Wasserstoffs, als Proton in die Metallgitter der Elemente der Übergangsreihen (Pt-Gruppe) sich einzulagern. Ferner deutet daraufhin die Tatsache, daß durch Fe-Katalysatoren die Umwandlung von Para- in Ortho-Wasserstoff beschleunigt wird.^{xx)} Der letzte Vorgang der Synthese ist die Desorption und der Abtransport des fertig gebildeten Ammoniaks. Der quantitative Verlauf dieser Einzelvorgänge und ihr Anteil am Energiebedarf der Bruttoreaktion

x) Emmet u. A. J. Am. chem. Soc. 52, 1930; 1456.

xx) Emmet und Harknes J. Am. chem. Soc. 54; 403 Bonhoeffer u. Harteck Z. phys. Chem. B, 4; 113.

st jedoch noch nicht sichergestellt. Die Vorgänge selbst laufen an den "aktiven Zentren" des Kontaktes^{x)}. Diese sind topologisch ausgezeichnete Punkte an der den Gasen zugänglichen Oberfläche der Fe-Kristallite. Die Ansicht, daß die aktiven Stellen am Kontakt identisch sind mit den Gitterstörungen bzw. Lockerstellen, die bei der Reduktion des Fe aus dem Fe_3O_4 entstehen, wurde erhärtet durch Versuche, die mittels der Hahn'schen Emaniermethode angestellt wurden. (Siehe Bericht Amm.Labor. 1727.).

Die vorliegende Untersuchung diente weniger dem Zwecke, den Reaktionsmechanismus der Einzelvorgänge der NH_3 -Synthese aufzuklären, als der Aufgabe, zu erfassen, in welcher Weise die verschiedenen Aktivatoren im Kontakt sich auf den Bruttovorgang der Synthese und dessen Energiebedarf auswirken. Es wurde festgestellt, wie die verschiedenen Kontaktzuschläge die Reaktionsgeschwindigkeit der NH_3 -Bildung ändern und wie die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten verläuft. Aus Letzterem wurde der Energiebedarf der Gesamtreaktion, die "scheinbare" Aktivierungsenergie, errechnet und aus diesen Daten Aussagen über die Anzahl und die Energiehöhe der aktiven Zentren gemacht. Die Untersuchungen wurden bei druckloser Synthese mit reinsten Ausgangsgasen sowie bei Zusatz von Sauerstoff als Giftgas durchgeführt. Auch wurde das Verhalten einiger Kontakte unter Druck von obigem Gesichtspunkt aus geprüft. Die Versuche zur drucklosen Synthese wurden durchgeführt in der schon mehrfach beschriebenen Apparatur (siehe Bericht Nr. 1652) zur Untersuchung der NH_3 -Katalyse mit höchst gereinigten Ausgangsgasen. Die Strömungsgeschwindigkeit des durch Cracken von NH_3 erhaltenen Reaktionsgases betrug 15 ltr./Std.; die Kontaktmenge 3 g oder etwa 1 cm^3 . Die Korngröße lag zwischen 1 und 3 mm. Die untersuchten Kontakte und ihre Zusammensetzung sind in Tabelle 1 angeführt.

x) H.S. Taylor Z.f. Electrochem. 35, 1929; 542
Almquist J. Am. chem. Soc. 48; 2814.

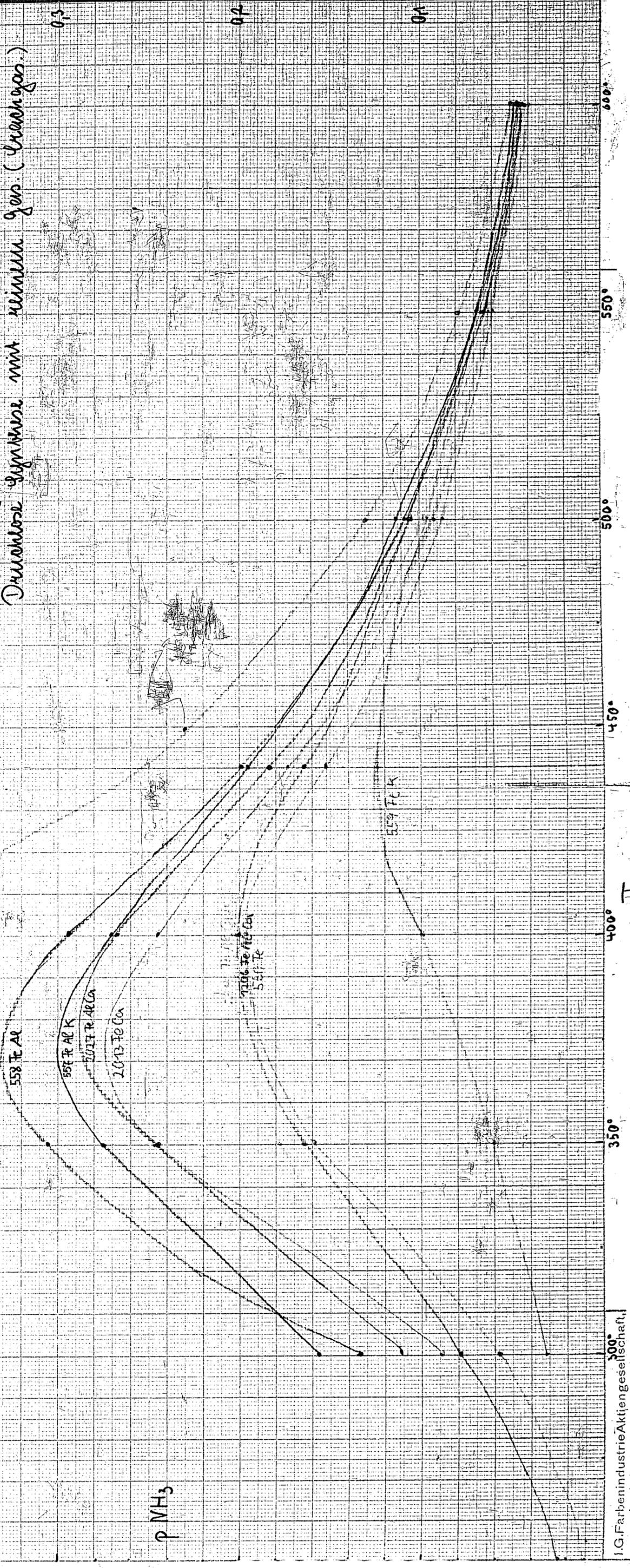
Fig. 1

P NH₃ Gleichgewicht

Kontakte	558 Fe Al K
"	2027 Fe Al Ca
"	1106 Fe Al Ca
"	567 Fe
"	24 Fe Al Ca
"	558 Fe Al
"	554 Fe K
"	2013 Fe Ca

Abhängigkeit der NH₃-Ansätze von der Temperatur
 Durchlöse Systeme mit reinem gas. (Kochgas.)

Fig. 1



p NH₃

Temperatur

Tabelle 1.

Gewichtsprozentuale Zusammensetzung der Kontakte in unreduziertem Zustand.

		Fe	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
Fe	560	72,5	--	--	--
Fe K	559	71,8	--	--	1,01
Fe Ca	2013	72,8	--	1,21	--
Fe Al	558	70,2	2,67	--	--
Fe Al Ca	1206	66,6	3,76	3,80	--
Fe Al Ca	2027	71,73	2,44	1,62	--
Fe Al K	557	69,5	2,54	--	0,98
Fe AlCaK	29,9	68,1	2,55	2,46	0,35

Es wurde nun festgestellt, welche Menge Ammoniak die einzelnen Kontakte in dem Temperaturbereich von 300-600° darzustellen vermögen. Das Ergebnis findet sich in Figur 1. Hier ist aufgetragen als Abszisse die Menge Ammoniak in Prozent und als Ordinate die zugehörige Reaktionstemperatur. Ferner findet sich in dem Diagramm der Verlauf des Ammoniakgleichgewichtes für die angegebenen Temperaturen bei Atmosphärendruck. Man sieht, daß bei den verschiedenen Kontakten die Ammoniakmenge dem Gleichgewicht zustrebt, dieses aber selbst bei einer Temperatur von 600° noch nicht völlig erreicht. Besonders bei niedrigen Temperaturen ist das katalytische Vermögen der Kontakte sehr unterschiedlich. Zwischen 350 und 400° haben manche Kontakte wie z.B. KAl, FeAlK und FeAlCa ein ziemlich ausgeprägtes Maximum. Oberhalb dieses Maximums gleichen sich die Ausbeuten dem Gleichgewicht immer mehr an; bei 450°, einer Reaktionstemperatur die aus Gründen der Praxis am meisten interessiert, sind die Unterschiede in der Ammoniakausbeute bei den einzelnen Kontakten nicht mehr so groß.

Nun soll aus diesen festgestellten prozentualen Ammoniakausbeuten die Reaktionsgeschwindigkeit für die NH_3 -Synthese errechnet werden. Versuche, eine Gleichsetzung aufzustellen, die die Ammoniaksynthese beschreibt, sind ausgeführt worden von Benton^{x)}, ferner von Temkin und Pyshev^{xx)}, sowie Russow und Roiter^{xxx)}. Eine Zusammenstellung findet sich bei W.A. Roiter, Journ. phys. Chem. (russisch), 14, 1229-4 (1940). Diese zum größten Teil aus empirischen Daten aufgestellten Gleichungen berücksichtigen auch den Einfluß des Druckes der Reaktionsteilnehmer. Unter der Voraussetzung, daß die Reaktion nach der 1. Ordnung verläuft, kann man für die Bildungsgeschwindigkeit des NH_3 folgende Gleichung ansetzen:

$$1) \quad \frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} - k_2 (\text{NH}_3)$$

Beim Gleichgewicht gilt $k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} = k_2 (\text{NH}_3)_{\text{Gl.-Gew.}}$

Hieraus berechnet sich

$$k_2 = \frac{k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5}}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.-Gew.}}}$$

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} - k_1 \cdot (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5} \cdot \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.gew.}}}$$

Da H_2 und N_2 bei Atm.-Druck praktisch konstant bleiben, ist

$$k' = k_1 (\text{H}_2)^{1,5} \cdot (\text{N}_2)^{0,5}$$

$$\frac{d(\text{NH}_3)}{dt} = k' \left(1 - \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NH}_3)_{\text{Gl.gew.}}} \right)$$

x) Ind. Eng. Chem. 19, 494 (1927)

xx) J. phys. Chem. 13, 851 (1939)

xxx) J. phys. Chem. II, 390 (1938)

165002650

Integriert ergibt sich:

$$2) \quad k' \cdot t = \ln \frac{1}{1-x} \quad \text{wobei } x = \frac{(NH_3)}{(NH_3)_{\text{Gl. gew.}}}$$

Wenn man bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit arbeitet wie in unserem Falle, kann t in die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante hineingenommen werden.

$$3) \quad K = \ln \frac{1}{1-x}$$

x ist die "prozentuale Ammoniakausbeute" d.h. das Verhältnis von Ammoniakkonzentration im Ausgangsgas zur Ammoniakkonzentration beim Gleichgewicht. t ist die Strömungsgeschwindigkeit.

Temkin und Pyshev^{x)} stellen folgende Gleichung auf

$$4) \quad \frac{dp_{NH_3}}{d \cdot t} = k_1 \frac{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}} = k_2 \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1,5}}$$

integriert:

$$5) \quad k = - \frac{1/2 p_{H_2}^{1,5}}{t} \ln(1-x^2)$$

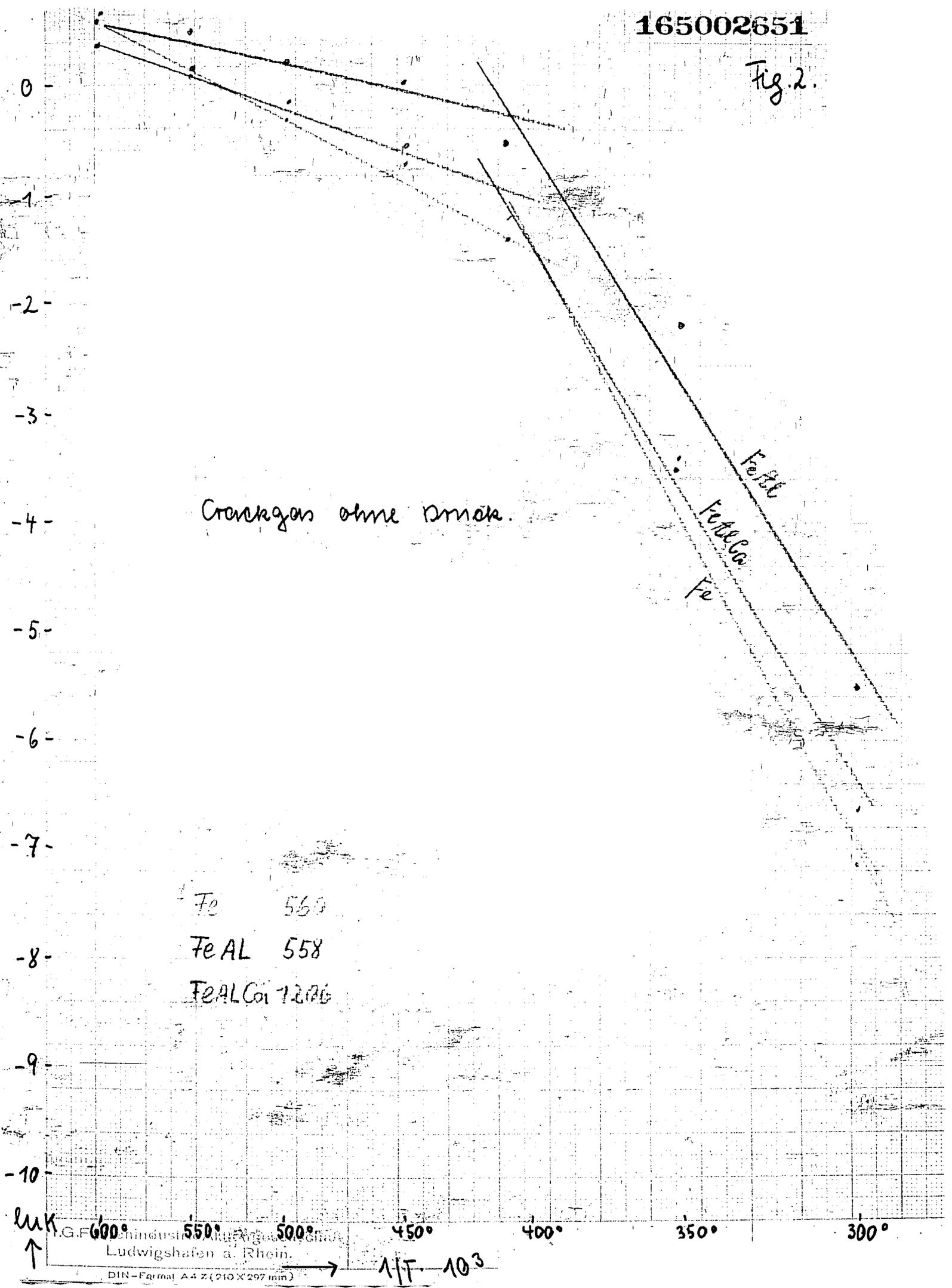
Da Strömungsgeschwindigkeit und H_2 -Druck praktisch konstant sind, werden diese in die Geschwindigkeitskonstante K hineingenommen.

$$6) \quad K = \ln \frac{1}{1-x^2}$$

Die beiden Gleichungen 3 und 6 unterscheiden sich dadurch, daß die prozentuale Ammoniakausbeute einfach oder im Quadrat auftritt. Man kann die Richtigkeit beider Gleichungen prüfen durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit t , denn nach Gleichung 2 und 5 muß die er-

x) Temkin und Pyshev, Journal phys. Chem. Russ. 13, 851; 1939.

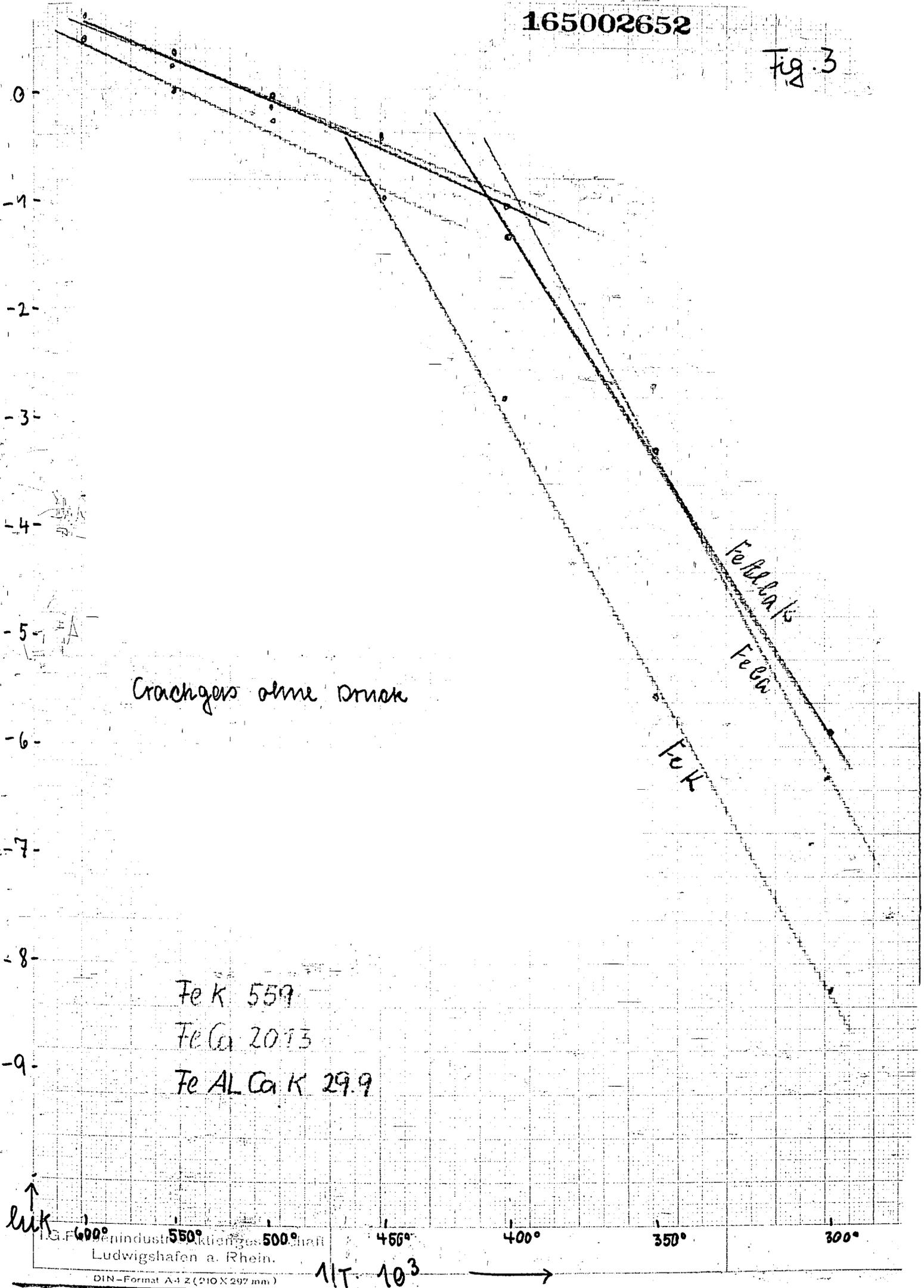
Fig. 2.



Fe 560
 FeAl 558
 FeAlCo 7206

165002652

Fig. 3



IG-Ferriindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A4 Z (210 X 297 mm)

1/T · 10³

165002653

Fig. 4

0-

-1-

-2-

-3-

-4-

-5-

-6-

-7-

-8-

-9-

Brackgas ohne Druck.

Fe AL Ca 2027

Fe AL K 537

luk

I.G.F. Benninghust Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Formal A4 x (210 x 297 mm)

450°

400°

350°

300°

1/T · 10³

K O D A K

rechnete Reaktionsgeschwindigkeit K der Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sein. Wir haben diese Prüfung durchgeführt und die Gleichung 6 als mit den experimentellen Ergebnissen besser übereinstimmend gefunden. Dass die Gleichung 3 nicht so gut stimmt, ist weiter nicht verwunderlich, da 1 unter der Voraussetzung angesetzt ist, daß die NH_3 -Synthese nach der ersten Ordnung verläuft, was nicht der Fall zu sein braucht. Es wurden also im folgenden nach der Gleichung 6 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K für die verschiedenen Kontakte und die verschiedenen Temperaturen errechnet. Es sei erwähnt, daß wir auch nach der Gleichung 3 unser Ergebnis durchgerechnet haben und qualitativ zum gleichen Ergebnis kommen. Die Ergebnisse in den Figuren 2, 3 und 4 sind nach einer bei kinetischen Rechnungen üblichen Darstellungsmethode aufgezeichnet. Als Abszisse dient die reziproke absolute Temperatur, als Ordinate der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten. Bei dieser Aufzeichnung ergibt sich eine Gerade, aus deren Richtungsfaktor sich die Aktivierungsenergie der Reaktion nach

$$Q = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{T_2 - T_1} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2$$

errechnet. Man sieht in den Figuren, daß sämtliche Kurven nicht eine Gerade, sondern zwei Geraden ergeben mit einem Knickpunkt zwischen 400 und 450° . Der Grund für dieses Verhalten wird deutlicher, wenn wir Figur 1 betrachten. Daß die Reaktion nicht durch eine Gerade beschrieben wird, liegt daran, daß bei sämtlichen Kontakten die Ammoniakausbeute sich nicht völlig dem Gleichgewicht nähert. Rein formal sieht es so aus, als ob in Gleichgewichtsnähe die rückläufige Reaktion, die Zerfallsreaktion, sich stärker bemerkbar macht, als in größerer Entfernung vom Gleichgewicht. Vielleicht ändert sich auch - wir betrachten ja nur den Bruttovorgang - in der Nähe des Gleichgewichtes die Reaktionsgeschwindigkeit eines Teilvorganges so stark, daß dieser Knick hervorgerufen wird. Offenbar sind aber in Gleichgewichtsnähe d.h. oberhalb von 450° die Vorgänge verwickelter, als bei niederen Temperaturen und in größerer Entfernung vom Gleich-

gewicht. Deshalb haben wir für die weitere kinetische Auswertung zunächst uns mit den Vorgängen bis zur Temperatur von 450° befaßt und aus den Richtungsfaktoren nach Gleichung 7 die Aktivierungsenergie d.h. der Energiebedarf der Reaktion bei den verschiedenen Kontaktkomponenten festgelegt. Das Ergebnis finden wir in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Crackgas-Synthese drucklos

Versuch	Kontakt	Q = Akt.- Energie	K = Akti- vität	K/K ₀ = mittl. Energie- höhe d. Zentren bei 450°	K ₀ = Anzahl der Zentren
73	Fe 560	45 080 cal	0,47	2,1 · 10 ⁻¹⁴	2 000 · 10 ¹⁰
74		41 100 "	0,58	33 · 10 ⁻¹⁴	120 · 10 ¹⁰
74	FeK 550	41 900 "	0,40	19 · 10 ⁻¹⁴	190 · 10 ¹⁰
73	FeCa2013	40 450 "	0,63	52 · 10 ⁻¹⁴	120 · 10 ¹⁰
73	FeAl 558	37 590 "	1,0	380 · 10 ⁻¹⁴	26 · 10 ¹⁰
65	FeAlCa	42 300 "	0,9	14 · 10 ⁻¹⁴	660 · 10 ¹⁰
78	2027	39 400 "	0,55	110 · 10 ⁻¹⁴	50 · 10 ¹⁰
74	1206	37 710 "	0,59	355 · 10 ⁻¹⁴	23 · 10 ¹⁰
78	FeAl K	33 600 "	0,95	6000 · 10 ⁻¹⁴	1,7 · 10 ¹⁰
78		34 810 "	0,81	3000 · 10 ⁻¹⁴	3 · 10 ¹⁰
65	557	33 900 "	0,70	5000 · 10 ⁻¹⁴	1,5 · 10 ¹⁰
74	FeAlCa K	34 350 "	0,65	3700 · 10 ⁻¹⁴	1,7 · 10 ¹⁰
65	29.9.	33 100 "	0,55	8600 · 10 ⁻¹⁴	0,9 · 10 ¹⁰

Die Tabelle 2 zeigt, daß die niedrigsten Aktivierungsenergien bei den Kontakten der Zusammensetzung FeAlCaK und FeAlK, d.h. bei den betriebsüblichen Kontakten vorliegen. Die höchste Aktivierungsenergie hat das reine Eisen. Über die absoluten Höhen der Aktivierungsenergien sei gesagt, daß diesen nicht allzu große Bedeutung beigemessen werden darf, weil wir ja den Energiebedarf der anfänglich beschriebenen Ein-

teilvergänge nicht genau kennen und es somit gut möglich ist, daß ein Teilvorgang mit doppelter Aktivierungsenergie eingeht. Relativ zueinander sind diese scheinbaren Aktivierungsenergien aber gut zu vergleichen im Hinblick auf unser Ziel betreffs der verschiedenen Kontaktzusammensetzungen.

Nun sind Aktivierungsenergie Q und Reaktionsgeschwindigkeit K durch die bekannte Arrhenius'sche Gleichung:

$$K = K_0 \cdot e^{-Q/RT}$$

verknüpft. K_0 die sogenannte Reaktionskonstante wird allgemein angesehen als ein Maß für die Anzahl der aktiven Zentren im Kontakt. In der Tabelle 2 ist K_0 angeführt und eine Rubrik K/K_0 . Wenn K das katalytische Vermögen des Kontaktes bei einer bestimmten Temperatur darstellt und K_0 die Anzahl aktiver Zentren, dann ist K/K_0 ein Maß für die mittlere Energiehöhe der vorliegenden aktiven Zentren. Diese Darstellungsart, den Kontakt durch K_0 und K/K_0 für eine bestimmte Temperatur zu beschreiben, wurde gewählt, weil sie anschaulicher erscheint als eine Beschreibung durch K_0 und Q . Die Aktivierungsenergie ist zwar eine temperaturunabhängige Größe, aber, weil sie als negativer Exponent auftritt, ist ihr zahlenmäßiger Einfluß nicht so sinnfällig wie K/K_0 , die "mittlere Energiehöhe der Zentren". Q ist ja in K/K_0 enthalten, da nach Gleichung (7) $K/K_0 = e^{-Q/RT}$ ist. Betrachten wir in Tabelle 2 K/K_0 , d.h. die mittlere Energiehöhe der Zentren, so sehen wir, daß das reine Eisen, FeK und FeGa energiereiche Zentren haben. Etwas besser sind schon die Al-haltigen Kontakte FeAl und FeAlCa.

Tritt jedoch das K zum Al hinzu, so wird die Energiehöhe der Zentren sehr stark hinaufgesetzt.

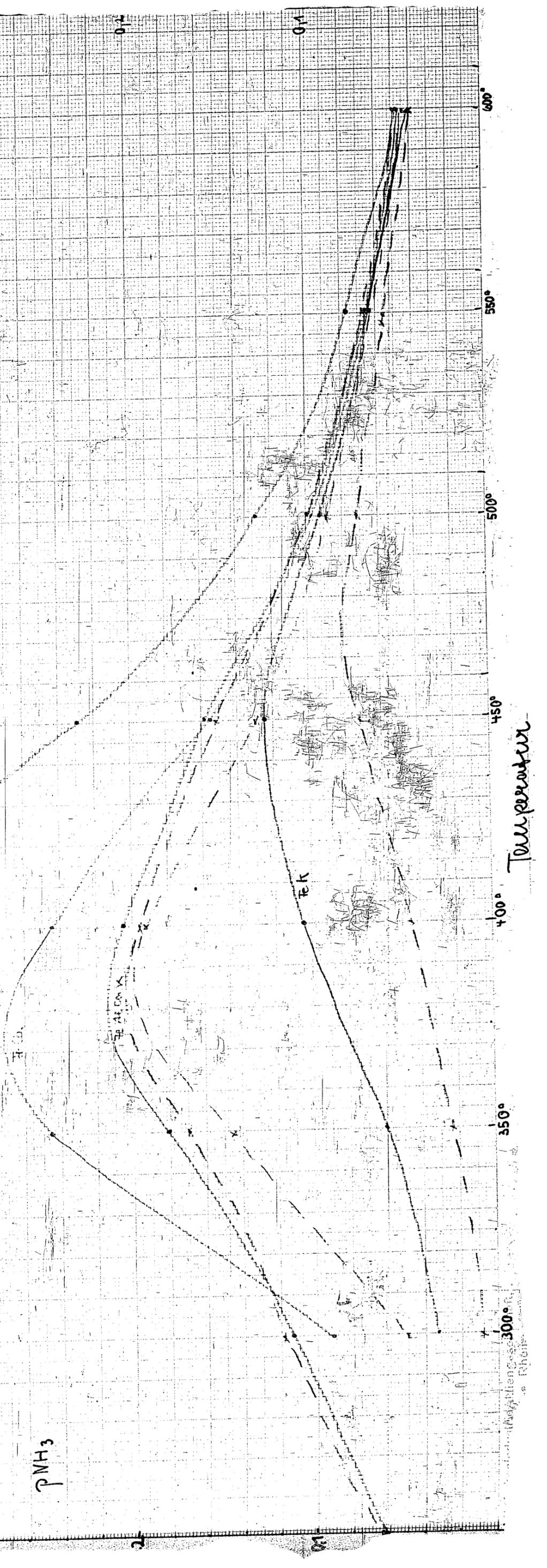
In dieser Eigenschaft, sehr energiereiche Zentren zu schaffen, ist die wesentliche Wirkungsweise des K im Ammoniakkontakt erkannt. Die Anzahl der aktiven Zentren K_0 ist nun beim reinen Eisen am höchsten. Man sieht, daß, je energiereicher die Zentren sind, desto geringer ihre Anzahl. Die Kontakte arbeiten also, wenn ihnen aktive Stellen von hohem Potential zur Verfügung stehen, mit einer geringen Anzahl dieser Zentren. Die übrigen sicher vorhandenen Zentren geringer Energie springen offenbar nicht an. Diese Erscheinung eines "Energiehaushaltes des Kontaktes"

Fig. 5

Einfluss der Temperatur.

Einfluss der Temperatur.

— Gleichgewichtskurve
 vor dem Erhitzen auf 600°
 Kontakt
 Fe Ca
 Fe K
 Fe Al Ca K
 Fe Ca
 Fe K
 Fe Al Ca K
 } nach dem Erhitzen auf 600°



PMH3

Fig. 6

002658

Kupfer die Temperatur.

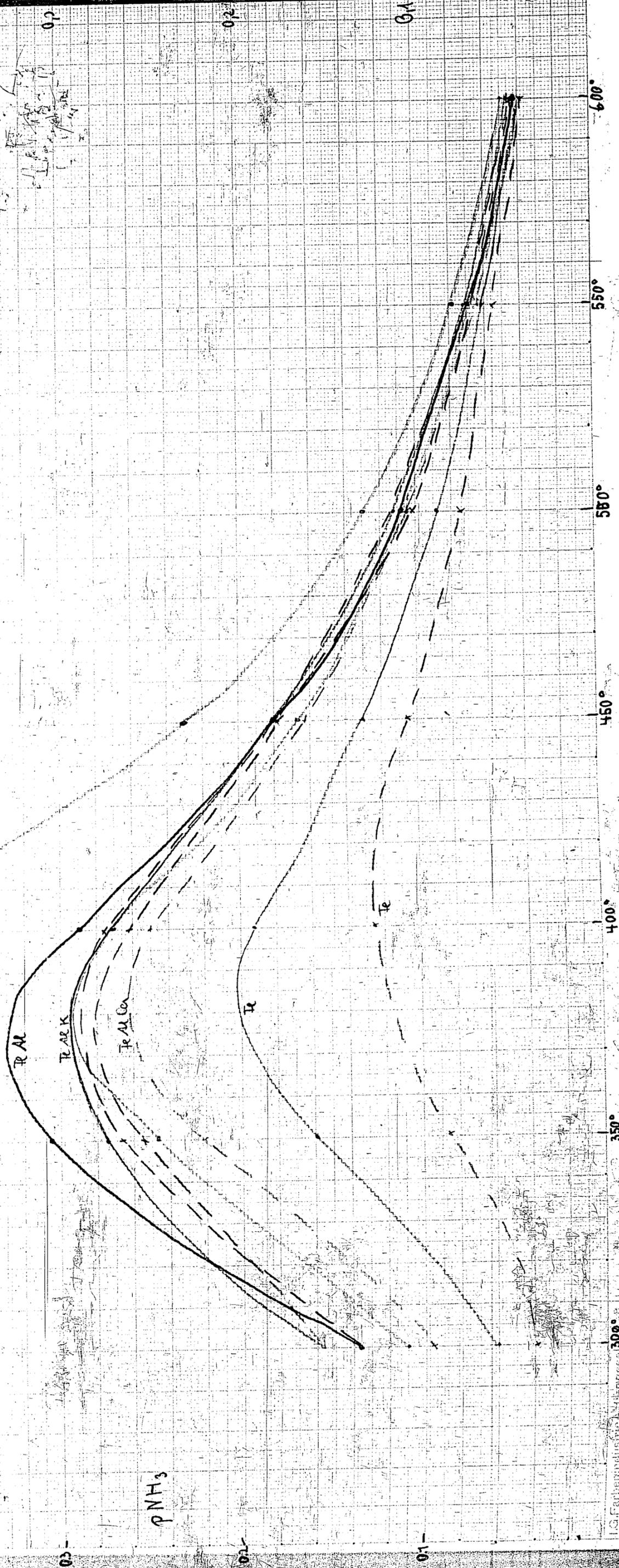
Gleichgewichtskurve.

Kontakt:

Fe Al
 Fe Al K
 Fe Al Cu
 Fe Al
 Fe Al
 Fe Al K
 Fe Al Cu

Vor dem Erhitzen auf 600°

Nach dem Erhitzen auf 600°



Temperatur

ist ähnlich der von G.M.Schwab u. Mitarbeiter zuerst gefundenen Erscheinung der "anormalen Verstärkung". G.M.Schwab u. Mitarbeiter^{x)} fanden beim N_2O -Zerfall an CuO/Al_2O_3 , daß Kontakte mit niedrigem Potential der Zentren (höhere Aktivierungsenergie) trotzdem eine hohe Aktivität aufweisen können, weil sie eine große Anzahl solcher Zentren besitzen. Das Gleiche fanden G.Rienäcker u. Mitarbeiter^{xx)} bei der Äthylenhydrierung an Cu/Pd .

Einfluß der Temperatur.

Im Bericht 1727. wurde dargelegt, wie sich das katalytische Können der Kontakte ändert, wenn man sie auf eine höhere Temperatur erhitzt. Dort wurde gezeigt, daß die mit Al aktivierten Kontakte in der Lage sind, ihre Aktivität bis zur Erhitzungstemperatur von 600° fast völlig zu erhalten. Die Kontakte, die kein Al enthalten, erwiesen sich als temperaturunbeständig. Die Gründe dazu, die in dem Bericht ausführlich behandelt wurden, liegen im wesentlichen in der Eigenschaft des Aluminiumoxyds, sich hochdispers im Kontakt zu verteilen. Das Verhalten unserer Kontakte stellt sich in der kinetischen Auswertung folgendermaßen dar: Figur 5 und 6 zeigen die Ammoniakausbeuten in ihrer Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur vor und nach dem Erhitzungsvorgang auf 600° . Man sieht, daß ein Teil der Kontakte ihre Aktivität, nachdem sie bis auf 600° erhitzt worden waren, erheblich vermindert hat. Dies sind die Kontakte Fe, FeCa und FeK, sie zeigen den größten Aktivitätsschwund bei niedrigeren Reaktionstemperaturen. Die Kontakte, die Al enthalten, nämlich FeAlK, FeAlCa und FeAlCaK verlieren ihre Aktivität nur unwesentlich. In gleicher Weise wie in Tabelle 2 wurden hier auch die Aktivität K , die Anzahl der aktiven Zentren K_0 und die mittlere Energiehöhe dieser Zentren K/K_0 für 450° berechnet. Die Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

x) Z.phys.Chem.B 25, 1934; 411 u.418

xx) Z.f.anorg.allg.Chem.242; 1939; 302 u.251, 1943; 55.

Tabelle 3.

Einfluß des Erhitzens auf 600°.

Kontakt	Q = Akt. Energie	K = Aktivität	K/K ₀ = mittl. Energie d. akt. Zentren bei 450°	K ₀ = Anzahl d. akt. Zentren	
Fe	45080 cal	0,47	2,1 · 10 ⁻¹⁴	2000 · 10 ¹⁰	Vor d. Erhitzen
	50240 "	0,21	0,06 "	38000. "	Nach "
Fe	41100 "	0,38	34 . "	120. "	Vor "
	46720 "	0,21	0,72. "	8700. "	Nach "
Fe K	41900 "	0,40	19 . "	190. "	Vor "
	45600 "	0,11	1,2 . "	600. "	Nach "
Fe Ca	40490 "	0,63	50 . "	120. "	Vor "
	47300 "	0,38	0,42 . "	3900. "	Nach "
Fe Al	37590 "	1,0	300 . "	26 . "	Vor "
	37710 "	0,95	370 . "	25 . "	Nach "
Fe AlCa	37720 "	0,59	360 . "	23 . "	Vor "
	39250 "	0,55	130 . "	43 . "	Nach "
FeAlCa	39400 "	0,78	110 . "	63 . "	Vor "
	40400 "	0,81	56 . "	15 . "	Nach "
FeAlK	33600 "	0,95	6000 . "	1,7 . "	Vor "
	33820 "	0,95	5600 . "	1,7 . "	Nach "
FeAlK	34810 "	0,81	3000 . "	3 . "	Vor "
	33 600 "	0,81	6000 . "	1,3 . "	Nach "
FeAlCaK	34350 "	0,65	3700 . "	1,7 . "	Vor "
	34200 "	0,59	4000 . "	1,4 . "	Nach "

Zum Vergleich sind die gleichen Daten für die Kontakte, bevor sie auf 600° erhitzt waren, aus Tabelle 2 mit aufgeführt. Man sieht z.B.: Beim reinen Eisen hat sich die Gesamtaktivität erniedrigt, ganz erheblich hat sich erniedrigt die mittlere Energiehöhe der Zentren. Die Anzahl der aktiven Zentren hat sich dagegen erhöht. Wir haben also auch hier den Fall, daß der Kontakt in der Lage ist, seine Aktivität zum Teil dadurch zu erhalten, daß er eine größere Anzahl aktiver Zentren arbeiten läßt. Das gleiche beobachten wir bei

FeCa und FeK, Al als Zuschlag oder Al in Verbindung mit Ca oder K bewirkt, daß sowohl die Anzahl der Zentren als auch ihre Energiehöhe sich nur wenig ändert. Selbst die hochaktiven Zentren, wie sie in den kalium- und aluminiumhaltigen Kontakten vorliegen, werden durch die Temperaturerhöhung nicht geschädigt.

Die Vergiftung mit Sauerstoff.

Weitere Aufklärung über diese Zusammenhänge zwischen den Zentren und ihre Energiehöhe geben Versuche, bei denen Sauerstoff als Kontaktgift zugesetzt ist. Der Sauerstoff hat bekanntlich die Eigenschaft, daß er selbst in geringer Konzentration die Ammoniakausbeute sehr stark herabsetzen kann, offenbar dadurch, daß die aktiven Zentren zu ihm eine große Affinität besitzen. Almqvist und Black⁺) haben den vom reinen Eisen und von mit Al aktivierten Eisen angenommenen Sauerstoff gemessen und daraus berechnet, daß bei reinem Eisen der Bruchteil der aktiven Eisenatome $1/2000$, beim aktivierten Fe aber $1/200$ der Gesamt-Eisenatome an der Oberfläche sei. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen auch Emmet und Brunauer⁺⁺).

Nach unseren Untersuchungen (siehe Laborbericht 1667 und Laborbericht Nr.....) ist bei Gegenwart von Kalium diese Blockierung der Zentren durch den Sauerstoff besonders groß.

Es wurde nun die Wirkungsweise der Kontakte in sauerstoffhaltiger Atmosphäre geprüft. Als Reaktionsgas wurde verwendet das Frischgas der Ammoniakfabrik. Dieses hat einen gleichbleibenden Gehalt von etwa 0,02% CO, was einer Sauerstoffwirkung von 0,01% O₂ im Reaktionsgas entspricht. Außerdem führt das Frischgas aus der Wäsche ein bis mehrere Prozent NH₃ mit sich. Da bei druckloser Synthese sich nur geringe NH₃-Mengen bilden (das Gleichgewicht liegt für Atm. Druck und 450° bei 0,23%) wurde das NH₃ aus dem Gas durch Einleiten in Phosphorsäure fortgenommen. Dabei mitgenommener Wasserdampf wurde mit Kohlensäure ausgefroren. Blindversuche ergaben, daß das NH₃ quan-

+) J. Amer. Soc. 48, 2814, 2820

++) J. Amer. Soc. 52, 2686

Fig. 7

165002663

Fig. 8

Mischgas ohne Druck

Kontakt	558	Fe Al
"	559	Fe K
"	560	
"	2013	Fe Ca

0-

-1-

-2-

-3-

-4-

-5-

-6-

-7-

-8-

-9-

luk
↑

IG Farbenindustrie AG, Hauptwerk
Ludwigshafen a. Rhein.
DIN Formate A4 (210 x 297 mm)

→ 1/10³

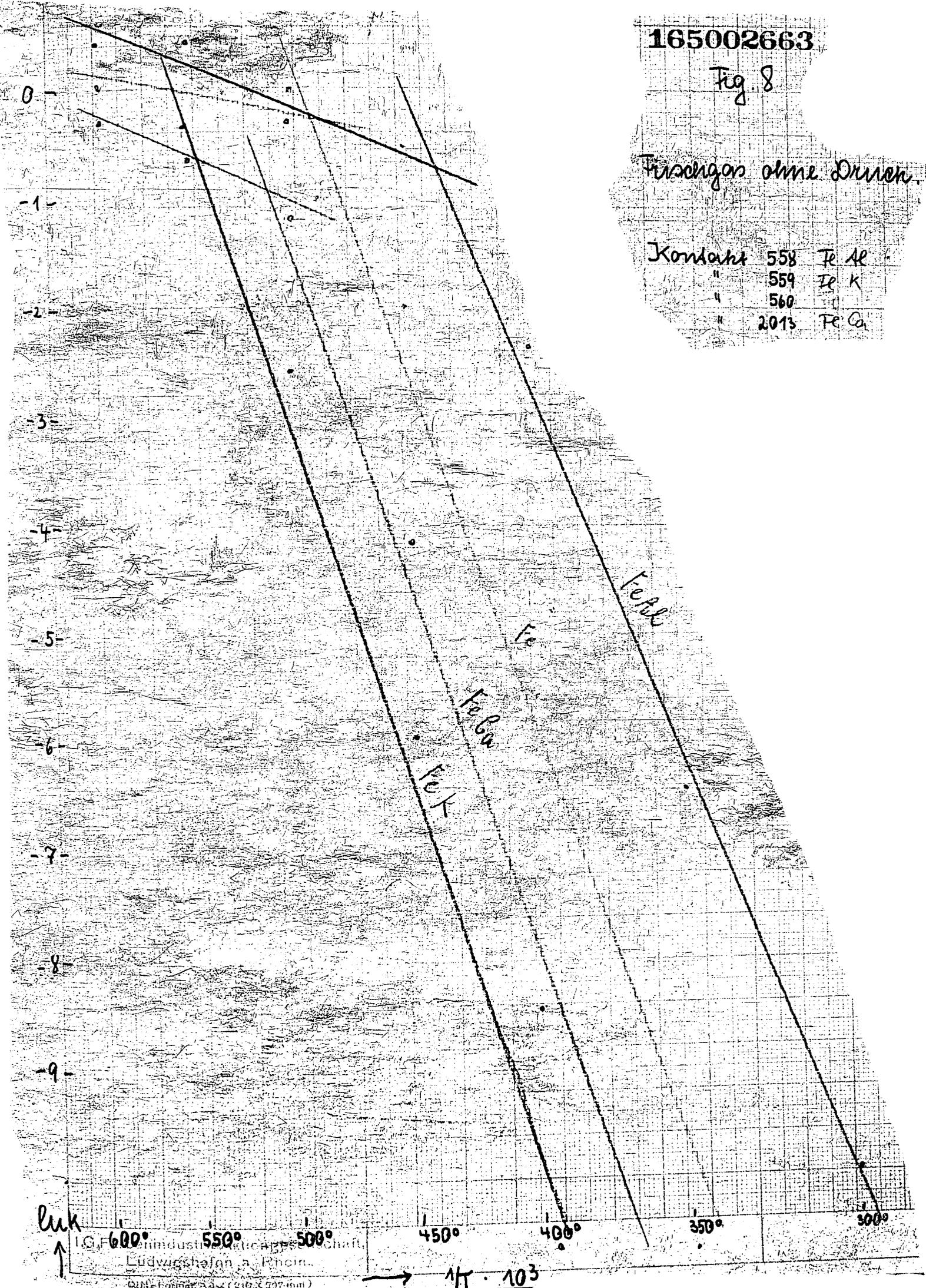


Fig. 9

165002664

Frischgas ohne Druck

Kontakt:	29.9	Fe Al Ca K
"	1206	Fe Al Ca
"	557	Fe Al K

0-
-1-
-2-
-3-
-4-
-5-
-6-
-7-
-8-
-9-

Fe Al Ca
Fe Al
Fe Al Ca K

luk 600° 550° 500° 450° 400° 350° 300°
 ↑
 I.G.F. ...
 ...
 DIN-Format A4 210 x 297 mm
 1/T. 10³

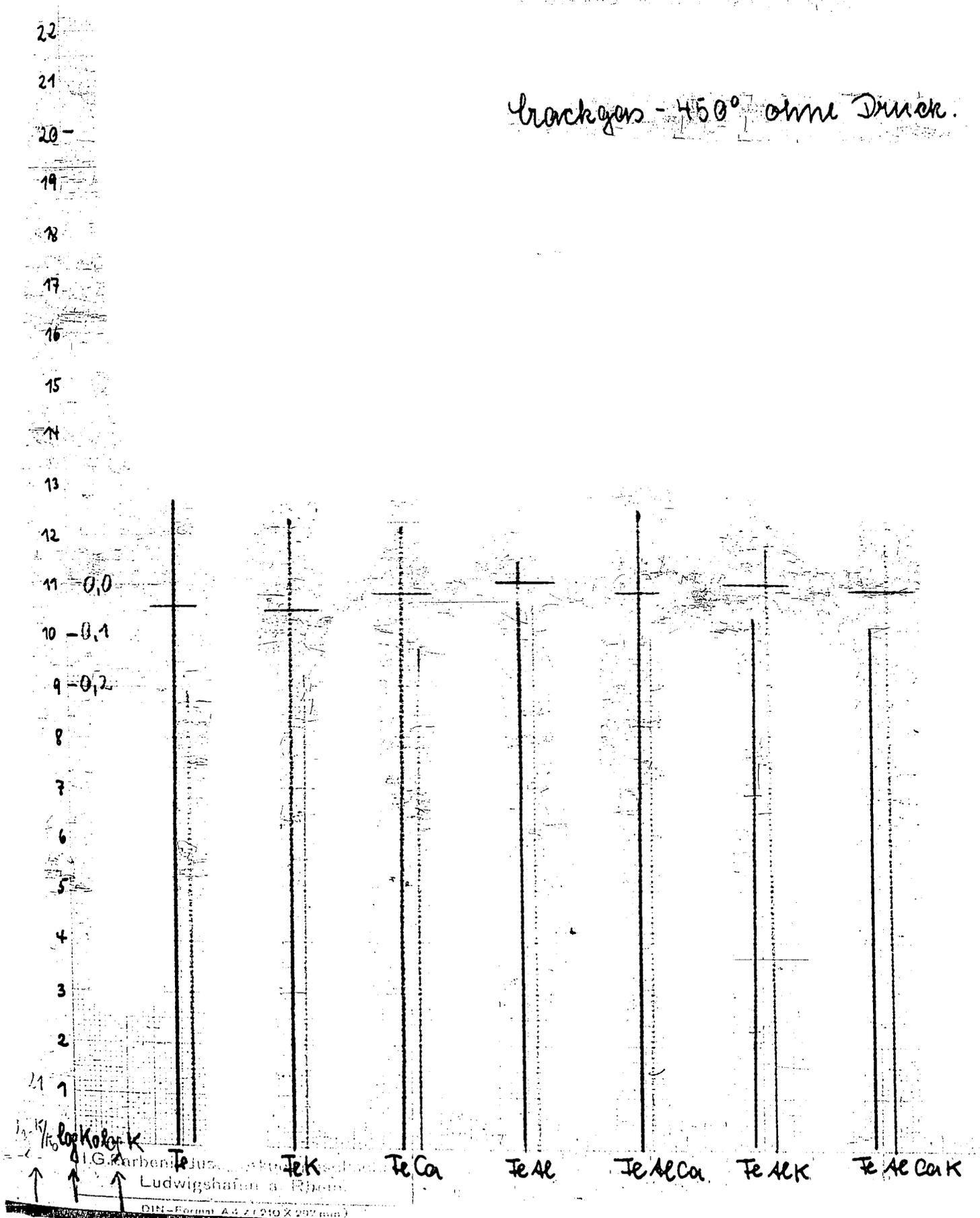
titativ zurückgehalten wurde. Figur 7 bringt das Ergebnis. Ein Vergleich der Ammoniak-Ausbeuten mit (Fig.7) und ohne Sauerstoff (Fig.1) zeigt, daß alle Kontakte in ihrer Wirkungsweise herabgedrückt werden. Aber die kaliumfreien erscheinen in dieser Gasatmosphäre besonders bei der Temperatur von 450° merklich günstiger, wie uns bereits aus dem Bericht 1667 bekannt ist. Es wurden nun für diese sauerstoffvergiftete Synthese nach Gleichung 6 die Werte für K errechnet und in den Fig.8 und 9 in der gleichen Darstellung wie früher aufgetragen. Auch hier ist wieder der oben beschriebene Knick in der Geraden bemerkbar. Tabelle 4 bringt die errechneten Werte für K, K/K₀ und für K₀. Mit 0,01% Sauerstoff (Frischgas) vergiftete Synthese drucklos.

Vers.	Kontakt	Q = Akt. Energie	K = Aktivi- tät	K/K ₀ = mittl. Energie der akt. Zentren bei 450°	K ₀ = Anzahl der akt. Zentren
81	Fe	63000 cal	0,14	$7,1 \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
81	Fe K	70900 "	0,0026	$3,2 \cdot 10^{-22}$	$0,1 \cdot 10^{18}$
	FeCa	68000 "	0,016	$2,5 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{18}$
81	FeAl	54780 "	0,58	$2,5 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{16}$
65	FeAlCa	55000 "	0,57	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
83	FeAlCa	52600 "	0,40	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$3,7 \cdot 10^{15}$
65	FeAlK	62600 "	0,18	$1,1 \cdot 10^{-19}$	$1,7 \cdot 10^{18}$
83	FeAlK	62400 "	0,18	$1,2 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{18}$
65	FeAlCaK	68500 "	0,11	$1,0 \cdot 10^{-21}$	$6,3 \cdot 10^{19}$
83	FeAlCaK	66200 "	0,22	$9,0 \cdot 10^{-21}$	$2,5 \cdot 10^{19}$

Man sieht, daß die Aktivitäten K alle niedriger als in Tabelle 2 liegen; die Kontakte sind jetzt schlechter. Die Aktivierungsenergien sind bedeutend höher oder in K/K₀ ausgedrückt: die Energiehöhen der Zentren sind gegenüber der unvergifteten Synthese (Tabelle 2) stark abgesunken. Während in Tabelle 2 bei der unvergifteten Synthese die kaliumhaltigen Kontakte die energiereichsten

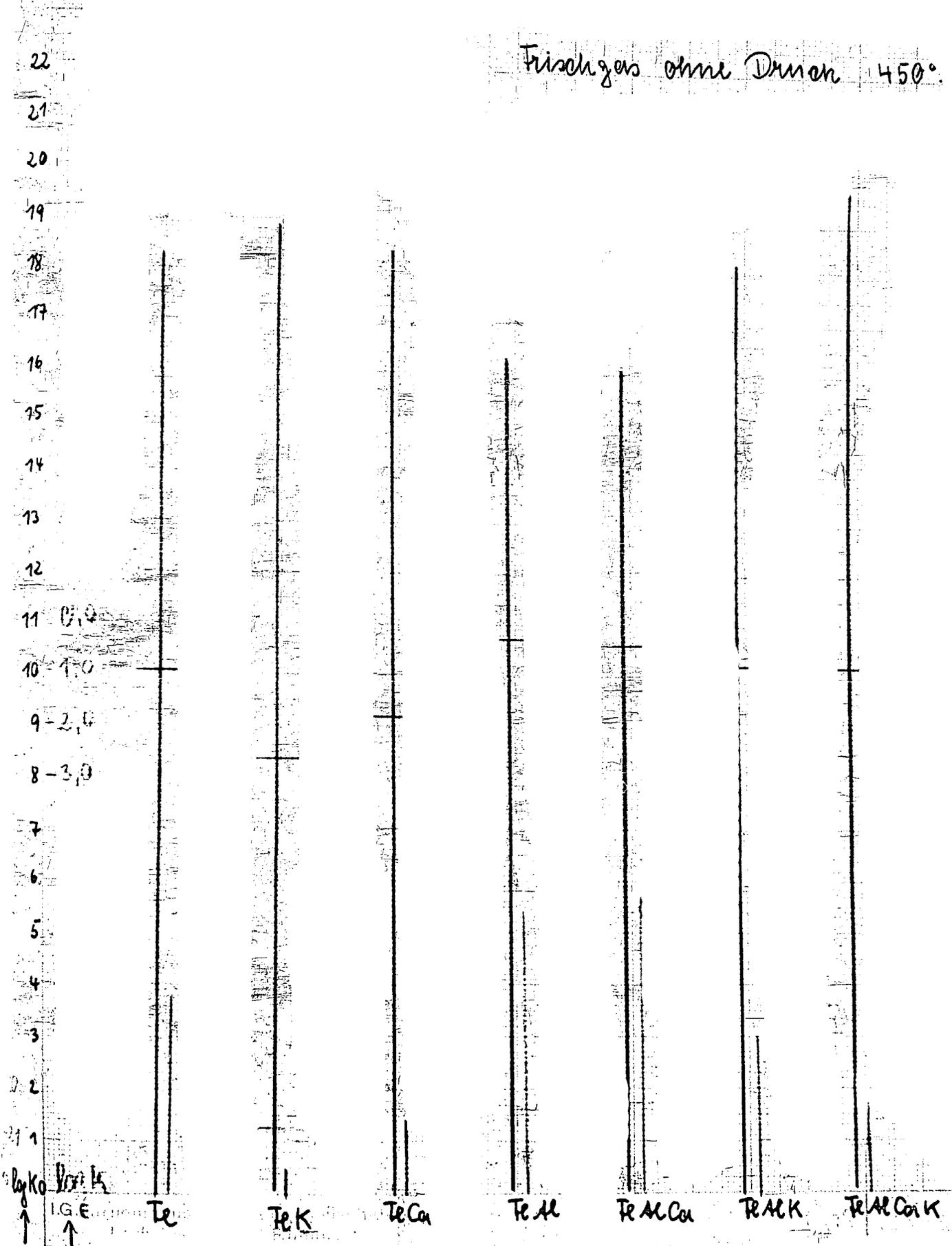
Logarithmus der Anzahl der aktiven Zentren.
 Logarithmus der mittl. Energiehöhe der aktiven Zentren.
 Logarithmus der Gesamtaktivität.

Brackgas - 450° ohne Druck.



Logarithmus der Anzahl der aktiven Zentren K_0 .
 Logarithmus der Energiehöhe der aktiven Zentren K/K_0 .
 Logarithmus der Gesamtaktivität K .

Frischgas ohne Druck 450°.



waren, haben bei Gegenwart von Sauerstoff die kaliumhaltigen die energieärmsten Zentren. Auch hier wieder die bemerkenswerte Erscheinung, daß der Kontakt in dem Fall, daß seine energiereichen Zentren durch Sauerstoff blockiert sind, in der Lage ist, eine große Anzahl der energiearmen Zentren anspringen zu lassen, wie in der Spalte K_0 erkenntlich ist. Deutlicher wird dieses Verhalten in Figur 10 und 11. Hier sind die Daten der Tabelle 2 und 4 im logarithmischen Maßstabe aufgetragen für die unvergiftete und die mit Sauerstoff vergiftete Synthese. Es ist deutlich zu erkennen wie bei den einzelnen Kontakten durch die Sauerstoffvergiftung sich die Gesamtaktivität zwar gesenkt hat, wie aber die Aktivitäten sich bei dem vergifteten gegenüber dem unvergifteten Vorgang aus sehr unterschiedlichen Energiehöhen und sehr unterschiedlicher Zahl der Zentren zusammensetzt.

Betreffs der Absolutgröße der in den Tabellen und Figuren angegebenen Zahlen ist zu sagen: Der Anteil der Einzelvorgänge bei der Ammoniak-synthese am Energiebedarf ist ungeklärt. Es ist aber wahrscheinlich, daß der eine oder der andere Vorgang sich mit mehr als einfachem Energiebedarf beteiligt. Das erhöht die scheinbare Aktivierungsenergie gegenüber der uns nicht bekannten wahren Aktivierungsenergie. Ebenso geht bei der vergifteten (Frischgas) Synthese der Vergiftungsvorgang mit einem uns nicht bekannten Anteil in die Aktivierungsenergie ein. Das bedeutet, daß die Absoluthöhen unserer angegebenen Daten wahrscheinlich zu groß sind. Jedoch ist der relative Vergleich zwischen den einzelnen Kontakten, sowie die Tatsache, daß der Kontakt mit der Energiehöhe und mit der Anzahl seiner Zentren "Haushalt" treibt, einwandfrei.

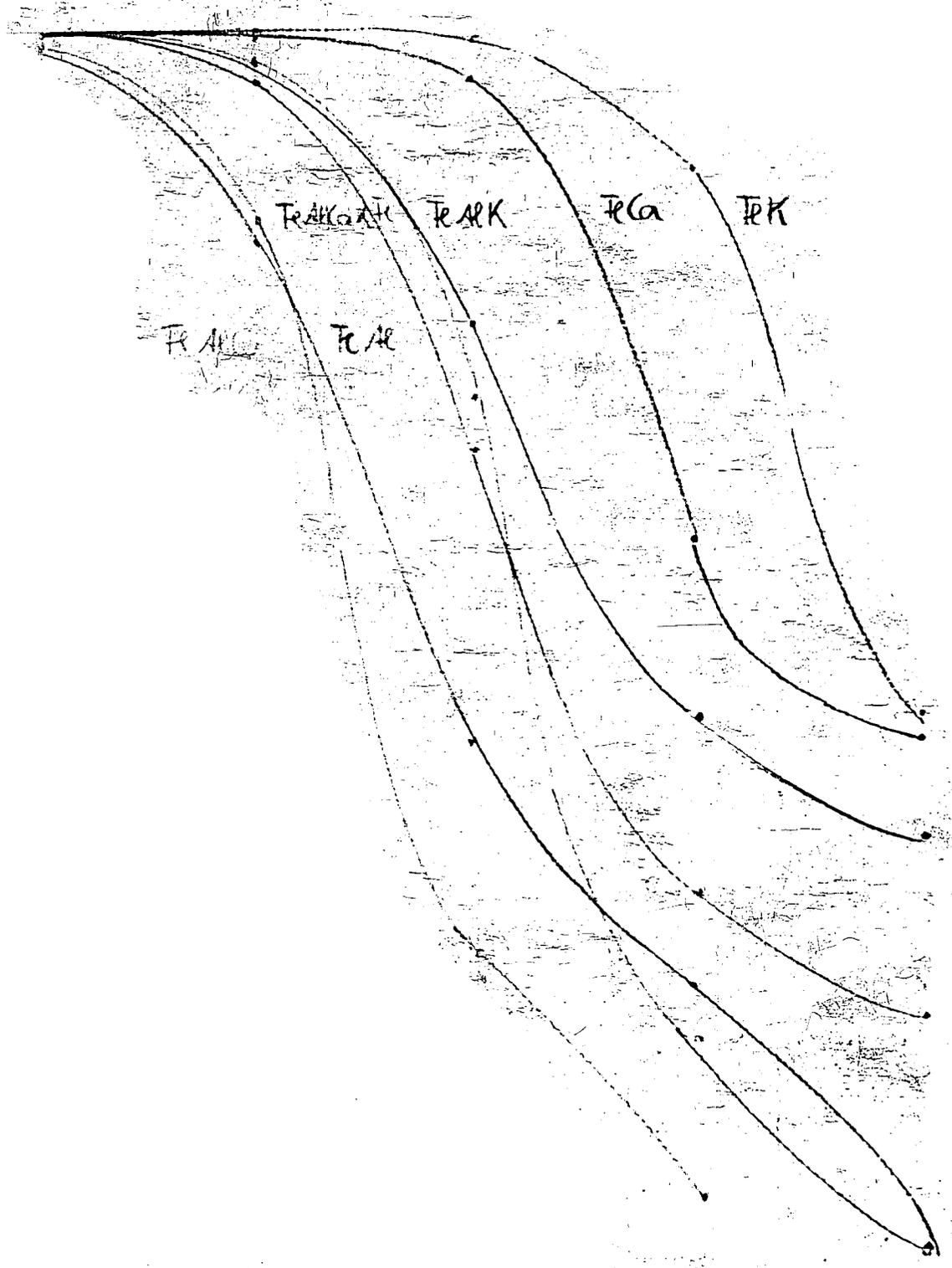
Man kann nun den Vergiftungsvorgang mit Sauerstoff auch folgendermaßen ausdeuten. Wir vergleichen in den Figuren 2,3,4 einerseits, 8,9 andererseits die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten. Wenn wir dabei von der Annahme ausgehen, daß der vergiftete und unvergiftete Kontakt aktive Zentren von gleicher Energie arbeiten läßt, die aber dann bei den verschiedenen Temperaturen in verschiedener Anzahl vergiftet werden, können wir aus der Differenz der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeiten von vergifteten und unvergifteten Vorgängen den prozentualen Anteil der Zentren festlegen, die von Sauerstoff blockiert werden.

FeK
 FeCa
 FeAlK
 FeAl
 FeAlCaK
 FeAlCa
 FeAlCaK

Prozentualer
 Anteil der durch
 Fe vergifteten

100 -
 90 -
 80 -
 70 -
 60 -
 50 -
 40 -
 30 -
 20 -
 10 -

300° 350° 400° 450° 500° 550°



Wir bilden $\ln K_{\text{Frischgas}} - \ln K_{\text{Crackgas}}$

Dann ist $1 - \frac{K_{\text{Frischgas}}}{K_{\text{Crackgas}}} \cdot 100$ der durch Sauerstoff vergiftete

prozentuale Anteil der Zentren. Figur 12 zeigt wie groß der Anteil der vergifteten Zentren ist. Daß bei höheren Temperaturen prozentual weniger Zentren ausgeschaltet werden, ist plausibel, denn dann arbeiten auch schon solche, die von Sauerstoff nicht mehr vergiftet werden. Relativ zueinander bieten die verschiedenen Kontakte in dieser Betrachtungsweise dasselbe Bild wie bei der ersten Darstellung, insbesondere nämlich, daß der Zutritt von Kalium bei allen Kontakten die Vergiftbarkeit stark fördert.

Die Rolle des Kaliums als Kontaktzuschlag haben wir auf Seite 10 schon erkannt, daß er das Aufbauelement für Zentren sehr hoher Aktivität ist. Das Kalium spielt aber außerdem in der sauerstoffhaltigen Atmosphäre die ungünstige Rolle des Giftüberträgers, denn vom Sauerstoff werden nicht nur die vom Kalium + Aluminium hervorgerufenen inaktiven Zentren vergiftet, sondern das Kalium überträgt den Sauerstoff auch auf Zentren, die weniger aktiv sind. Wir erkennen dies deutlich in Figur 11, wo beim Eisen - Kalium starke Vergiftbarkeit der Zentren vorliegt, trotzdem, wie Tabelle 2 zeigt, das Kalium allein ohne Aluminium keine Zentren hoher Aktivität aufbaut.

Druckversuche.

Bei der Synthese in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Frischgas) zeigte sich beim drucklosen Versuch immer wieder, daß die kaliumfreien Kontakte FeAl und FeAlCa den Kaliumhaltigen deutlich überlegen sind. Es drängt sich daher die Frage auf, ob die Überlegenheit dieser Kontakte unter dem betriebsmäßig üblichen Druck von 225 Atm. auch noch vorhanden ist. Um dieses zu erfahren, wurden Versuche angestellt an der von Herrn Dr. A. Schuermann zur Prüfung von NH_3 -Kontakten bei Drucksynthese erstellten Apparatur.

Die 5. Kontakt arbeiten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von

25 Ltr. Frischgas pro Stunde d.h. einer Belastung 1:12 500, ungefähr entsprechend der Belastung bei den drucklosen Versuchen von 1:15 000. Das Ergebnis bringt Figur 13. Man sieht zunächst, daß das reine Eisen seine Aktivität bald verliert, entsprechend dem bekannten Befund von Mittasch und Keunecke. Das FeK ist durch die sauerstoffhaltige Atmosphäre stark geschädigt. Im Gegensatz zum drucklosen Versuch haben nunmehr die kaliumfreien Kontakte FeAl und FeAlCa ihre Überlegenheit bei 450° gegenüber den kaliumhaltigen verloren. Erst bei Temperaturen von 400° abwärts tritt die Überlegenheit der kaliumfreien wieder auf. Es scheint also das Verhalten der Kontakte unter Druck unterhalb der Temperatur ^{Von unterhalb 400°} dem drucklosen Verhalten der Kontakte oberhalb 400° vergleichbar zu sein. Tabelle 5 bringt die nach Gleichung (6) errechneten kinetischen Daten.

Tabelle 5.

Sauerstoff - vergiftete Synthese (Frischgas)

Druck = 225 Atm.

Vers.	Kontakt	Akt. - Energie	K/K ₀ = Aktivität	K/K ₀ = mittl. Energie d. akt. Zentren bei 450°	K ₀ = Anzahl der akt. Zentren
	Fe nicht meßbar, da der Kontakt während des Versuches seine 560 Aktivität verliert.				
D 7	Fe K 559	67100 cal	0,0003	5,0 · 10 ⁻²¹	7,4 · 10 ¹⁶
D 7	Fe Al 558	38600 "	0,097	2,0 · 10 ⁻¹²	5,0 · 10 ¹⁰
D 3	Fe Al Ca 24,5	46300 "	0,11	9,3 · 10 ⁻¹⁵	1,2 · 10 ¹³
D 1	Fe Al Ca 1206	44750 "	0,105	2,8 · 10 ⁻¹⁴	3,7 · 10 ¹²
D 8	Fe Al K 557	57800 "	0,182	2,8 · 10 ⁻¹⁸	6,6 · 10 ¹⁶
D 1	Fe Al Ca K 29,9	54780 "	0,135	2,2 · 10 ⁻¹⁷	5,6 · 10 ¹⁵

Gegenüber den drucklosen Versuchen erscheinen die Verhältnisse nicht wesentlich geändert. Wir sehen auch hier, daß die mittlere Energie der Zentren bei Gegenwart von Kalium stark herabgesetzt ist. FeAlK und FeAlCaK haben energieärmere Zentren als die Kaliumfreien, wie wir es auch bei der drucklosen Frischgassynthese beobachteten. Es scheint aber, als ob unter Druck die Zentren nicht so weitgehend vergiftet werden wie ohne Druck. Auch hier findet sich die Erscheinung, daß niedere Energie der Zentren durch größere Anzahl kompensiert werden kann.

Zur Aufklärung des durch den Druck bedingten Unterschiedes im Kontaktverhalten, wäre es sehr wichtig, das Verhalten der Kontakte bei Druck in sehr reinem Synthesegas zu studieren, eine Arbeit, die von Herrn Dr. A. Scheuermann vorgesehen ist, aber aus zeitbedingten Gründen bisher nicht durchgeführt werden konnte.

Einige im Rahmen dieser Arbeit gemachten Druckversuche mit Kreislaufgas, ein schon merklich sauerstofffreieres Reaktionsgemisch, ergaben für alle Kontakte höhere Aktivität, erbringen aber noch nicht die Werte für die unvergiftete Synthese.

Bedeutsam für die Deutung des Druckversuches ist ferner die Verweilzeit des Gasgemisches am Kontakt. Diese Verweilzeit ist beim Druckversuch etwa 225 mal so groß. Es sollen drucklose Versuche angestellt werden mit entsprechend höherer Verweilzeit. Ferner ist bei der Untersuchung des Druckversuches gegenüber dem drucklosen die Diffusion des Ammoniaks resp. der Vorprodukte in den Kontaktporen zu beachten. Nach E. Wicke und R. Kallenbach⁴⁾ ist in engporigem Material bei hohem Druck die Gasdiffusion im wesentlichen eine zweidimensionale Oberflächendiffusion an den Porenwänden, während die dreidimensionale Diffusion im Gasraum der Poren zurücktritt. Der dreidimensionale Diffusionsanteil ist umgekehrt proportional dem Gasdruck, während die Oberflächendiffusion druckun-

⁴⁾ Kolloid-Z. 97 (1941) 135

abhängig ist. C. Wagner⁺⁾ hat gerechnet, daß bei der Ammoniak-Katalyse unter Druck in Kontaktkörnern von etwa 1 cm \varnothing nur dann mit nicht wesentlichen Konzentrationsunterschieden im Innern der Kontaktkörner und im strömenden Gas zu rechnen ist, wenn man eine hinreichende Überflächendiffusion von Stickstoffatomen und von NH- und NH₂-Radikalen annimmt. Diesem Unterschied der Diffusionsverhältnisse ist bei der Deutung des Kontaktverhaltens mit und ohne Druck sicherlich Aufmerksamkeit zu widmen.

⁺⁾ Z. f. phys. Chem. 193, 1943; 1.

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 1) Es wurden bei den NH_3 -Kontakten der Zusammenfassung Fe, FeK, FeCa, FeAl, FeAlCa, FeAlK und FeAlCaK im drucklosen Versuch die Ammoniakbildungsgeschwindigkeit für Temperaturen von $300-600^\circ$ bestimmt. Hieraus konnten die Aktivierungsenergien, die Anzahl der aktiven Zentren und deren mittlere Energiehöhe errechnet werden.
- 2) Das Kalium hat vor allen Aktivatoren die Eigenschaft, aktive Zentren hoher Energiestufe aufzubauen.
- 3) Es konnte gezeigt werden, wie die Aktivitäten der einzelnen Kontakte zustande kommen aus Anzahl und mittlerer Energie der Zentren.
- 4) Der Kontakt ist in der Lage, mit seiner Aktivität "Haushalt zu treiben" d.h.: stehen ihm Zentren hohen Potentials zur Verfügung, so wird das Ammoniak an einer geringen Zahl dieser Zentren gebildet. Werden die hochaktiven Zentren durch Erhitzen entfernt oder durch Sauerstoff blockiert, so wird die Aktivität zum Teil dadurch aufrecht erhalten, daß eine große Anzahl Zentren niederer Energiestufen arbeiten. Diese Erscheinung ist ähnlich der von G.M.Schwab gefundenen "anormalen Erhöhung".
- 5) Kalium baut nicht nur Zentren hohen Potentials auf. Bei Gegenwart von Sauerstoff überträgt es dieses Gift auch auf die Zentren niederer Energiestufe.
- 6) Es wurden Versuche mit Frischgas bei 225 Atm. durchgeführt. Bei dieser C_2 -vergifteten Synthese hatten sich im drucklosen Versuch die kaliumfreien Kontakte den kaliumhaltigen deutlich überlegen gezeigt. Beim Druckversuch ist diese Überlegenheit nur bei Temperaturen von $300-400^\circ$ vorhanden; bei 450° , der Temperatur

165002676¹²

der Betriebssynthese, ist im Druckversuch der kaliumhaltige Kontakt überlegen.

Die noch aufzuklärenden Gründe des Unterschiedes zwischen Druck und drucklos sind wahrscheinlich zu suchen in der verschiedenen Verweilzeit oder in den völlig anders gearteten Diffusionsverhältnissen im Kontaktkorn.



Diese Arbeit wurde ausgeführt in den Jahren 1942/43 in Physikalischen Labor des Ammoniaklaboratoriums Oppau.