

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

$$Q = \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2$$

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 = 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 "	0,38	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-

elvorgänge nicht genau kennen und es somit gut möglich ist, daß ein
 elvorgang mit doppelter Aktivierungsenergie eingeht. Relativ zu-
 einander sind diese scheinbaren Aktivierungsenergien aber gut zu
 ergleichen im Hinblick auf unser Ziel betreffs der verschiedenen
 onktatzusammensetzungen,

an sind Aktivierungsenergie Q und Reaktionsgeschwindigkeit K durch
 e bekannte Arrhenius'sche Gleichung:

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

erknüpft. K_0 die sogenannte Reaktionskonstante wird allgemein ange-
 hen als ein Maß für die Anzahl der aktiven Zentren im Kontakt. In
 er Tabelle 2 ist K_0 angeführt und eine Rubrik K/K_0 . Wenn K das
 atalytische Vermögen des Kontaktes bei einer bestimmten Temperatur
 rstellt und K_0 die Anzahl aktiver Zentren, dann ist K/K_0 ein Maß
 ir die mittlere Energiehöhe der vorliegenden aktiven Zentren. Diese
 rstellungsart, den Kontakt durch K_0 und K/K_0 für eine bestimmte
 emperatur zu beschreiben, wurde gewählt, weil sie anschaulicher er-
 eint als eine Beschreibung durch K_0 und Q . Die Aktivierungsenergie
 t zwar eine temperaturunabhängige Größe, aber, weil sie als nega-
 lver Exponent auftritt, ist ihr zahlenmäßiger Einfluß nicht so sinn-
 illig 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
 ir in Tabelle 2 K/K_0 , d.h. die mittlere Energiehöhe der Zentren, so
 ehen wir, daß das reine Eisen, FeK und FeCa energiereiche Zentren haben.
 was besser sind schon die Al-haltigen Kontakte FeAl und FeAlCa.

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

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

noch die
 Winkel
 0,000

0,1

0,2

0,3

1,2

7282

— Gleichgewichtskurve
 auf 500°C

— Fe-Co
 — Fe-K
 — Fe-Al-Co-K
 — Fe-Co
 — Fe-K
 — Fe-Al-Co-K

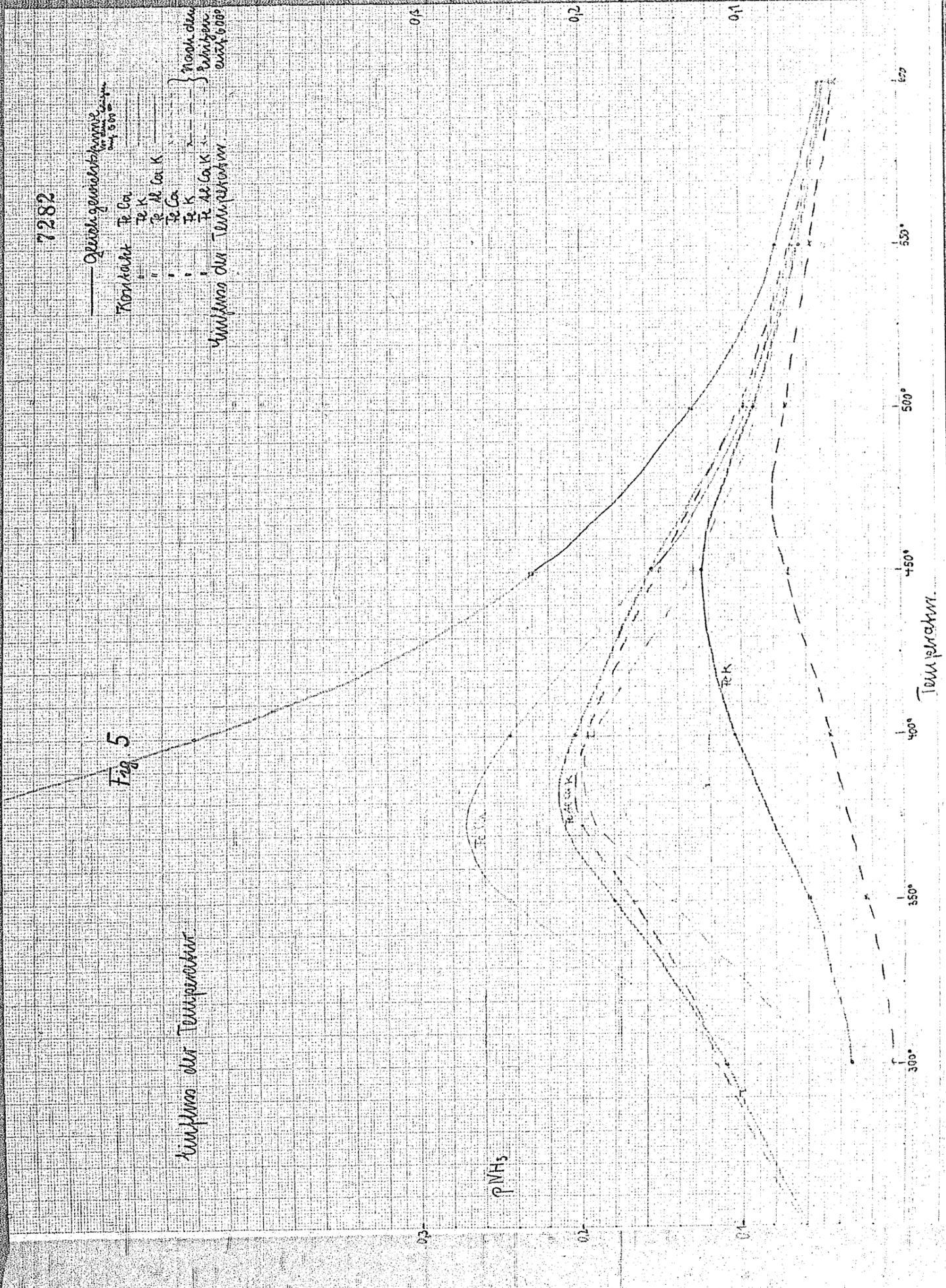
} nach den
 Erfahrungen
 von 500°C

Verlauf der Temperatur

Fig. 5

Verlauf der Temperatur

pNH₂



Temperatur

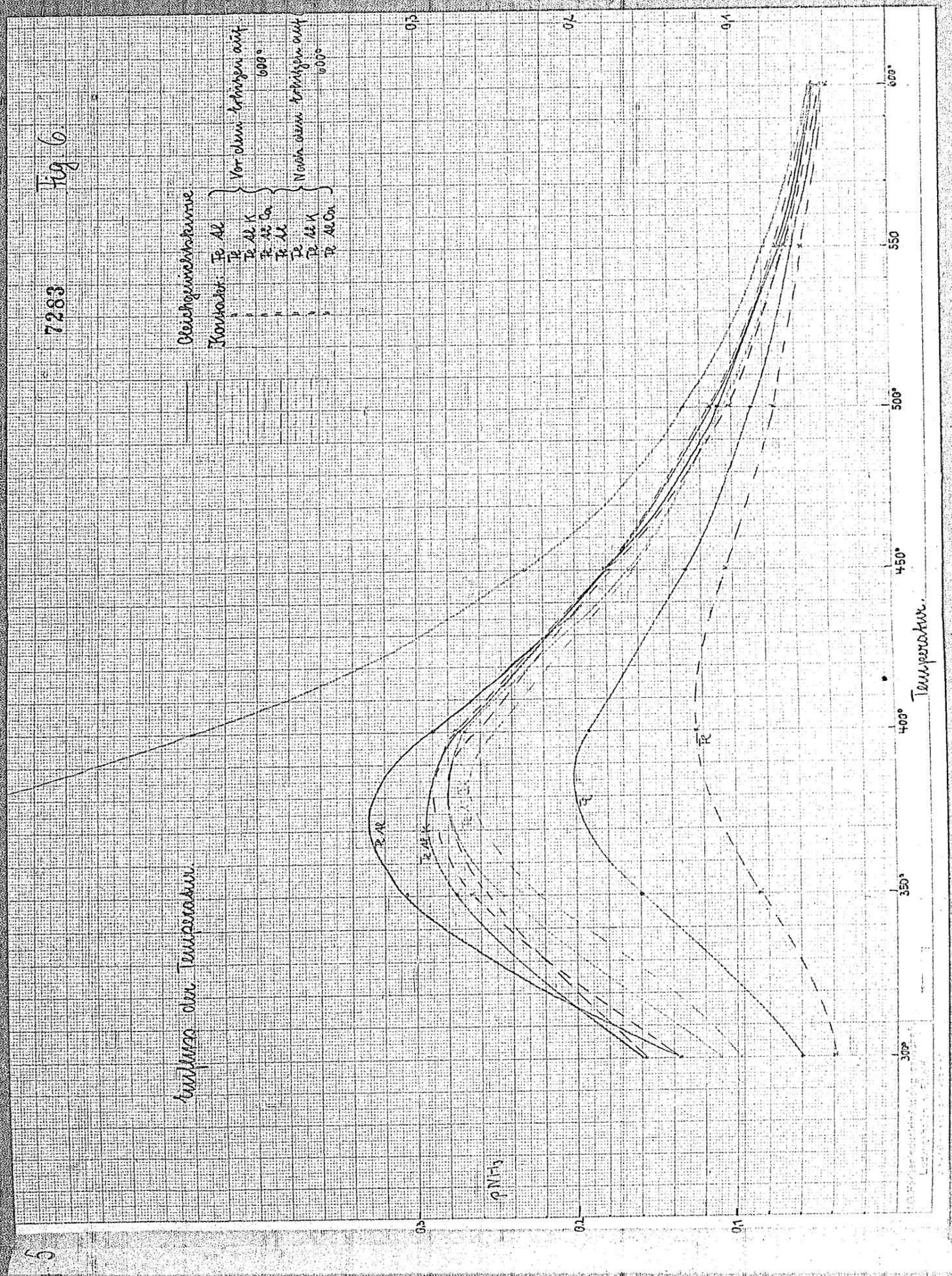
Fig 6

7283

Wärme über Temperatur

Gleichgewichtskurve

Konstant: Fe Al
 } Vor dem Erhitzen auf 600°
 Fe Al K
 Fe Al Cu
 Fe Al
 } Nach dem Erhitzen auf 600°
 Fe Al K
 Fe Al Cu



5

Fig. 0
 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	Vor- u. Nach Erhitzen
Fe	45080 cal	0,47	2,1 · 10 ⁻¹⁴	2000 · 10 ¹⁰	Vor- u. Nach Erhitzen
	50240 "	0,21	0,06 "	38000. "	Nach "
Fe	41100 "	0,38	34 "	120. "	Vor "
	46720 "	0,21	0,72. "	8700. "	Nach "
Fe K	41300 "	0,40	19 "	190. "	Vor "
	45600 "	0,11	1,2. "	600. "	Nach "
Fe Cu	40490 "	0,63	50 "	120. "	Vor "
	47300 "	0,38	0,42. "	8900. "	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 Ammoniakabwerte 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 Bruaauer⁺⁺⁾.

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^o bei 6,23%) 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

7287 Fig 7

MMA 0.01% Samenstoff - verpackte Synthese
(Fruchtig)

pNH₃ - Gleichgewicht

Konzentration	pNH ₃
557 P Al K	12.06
558 P Al Ca	5.59
559 P K	5.60
299 P Al Ca K	20.13
2013 P Ca	

pNH₃

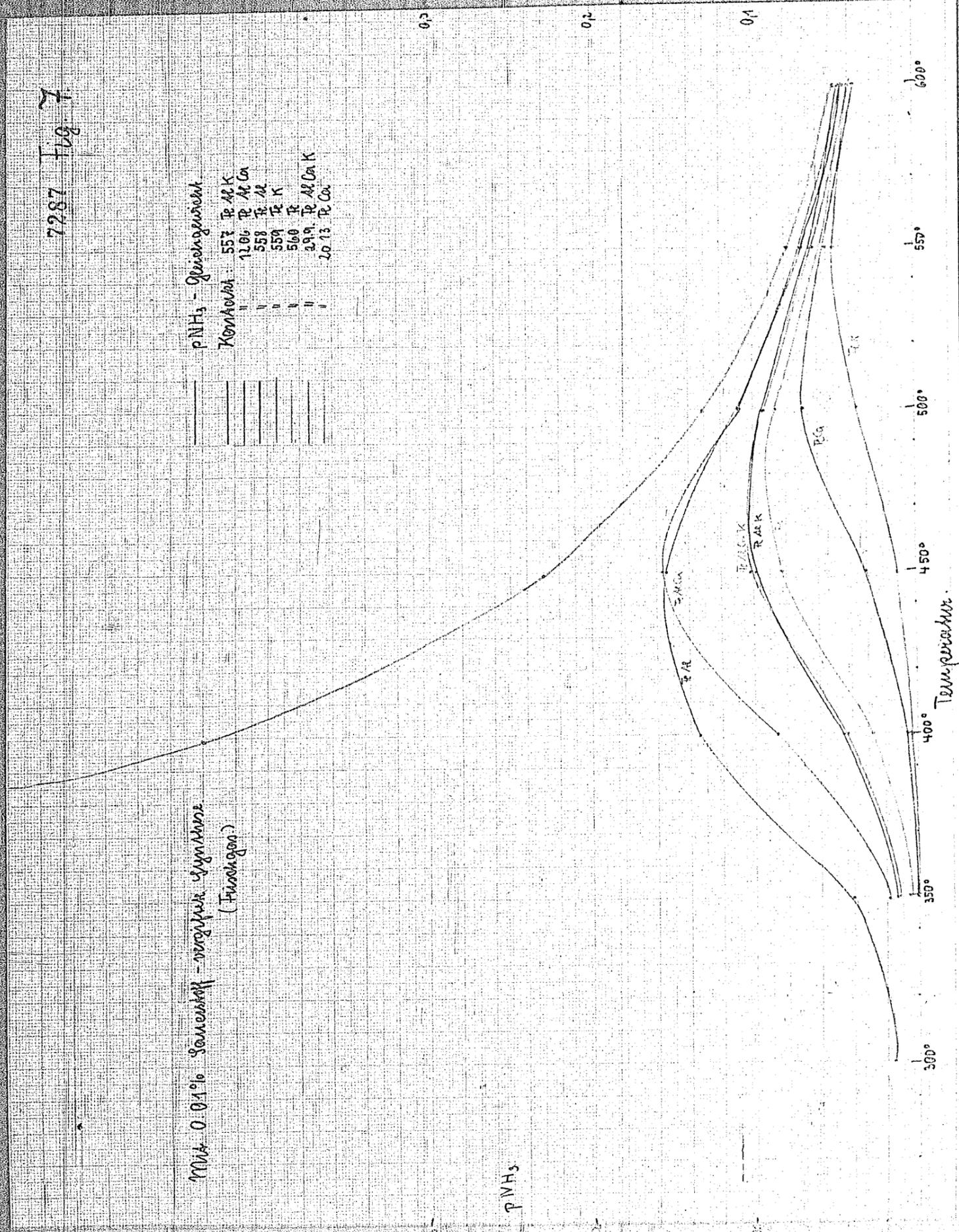
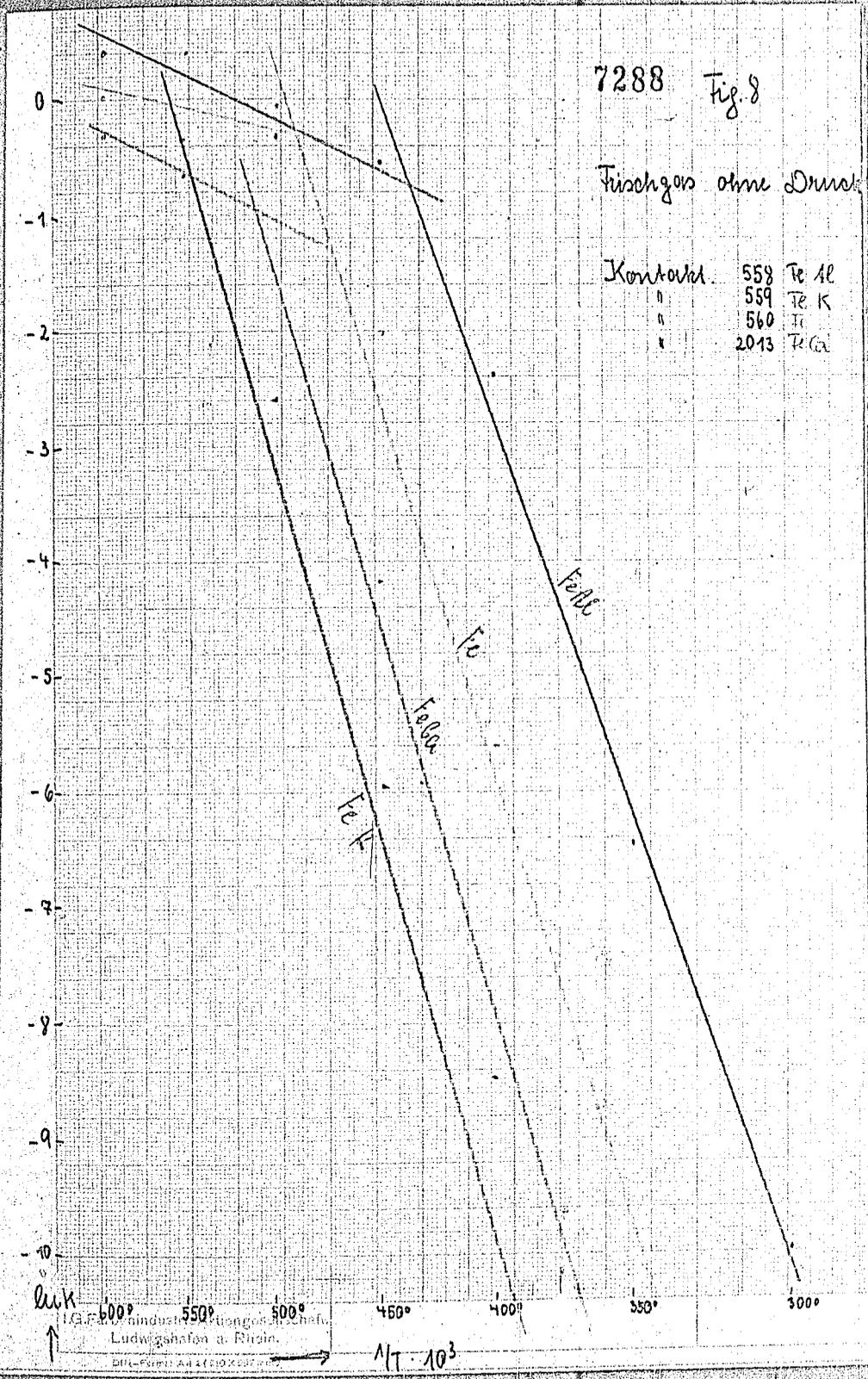


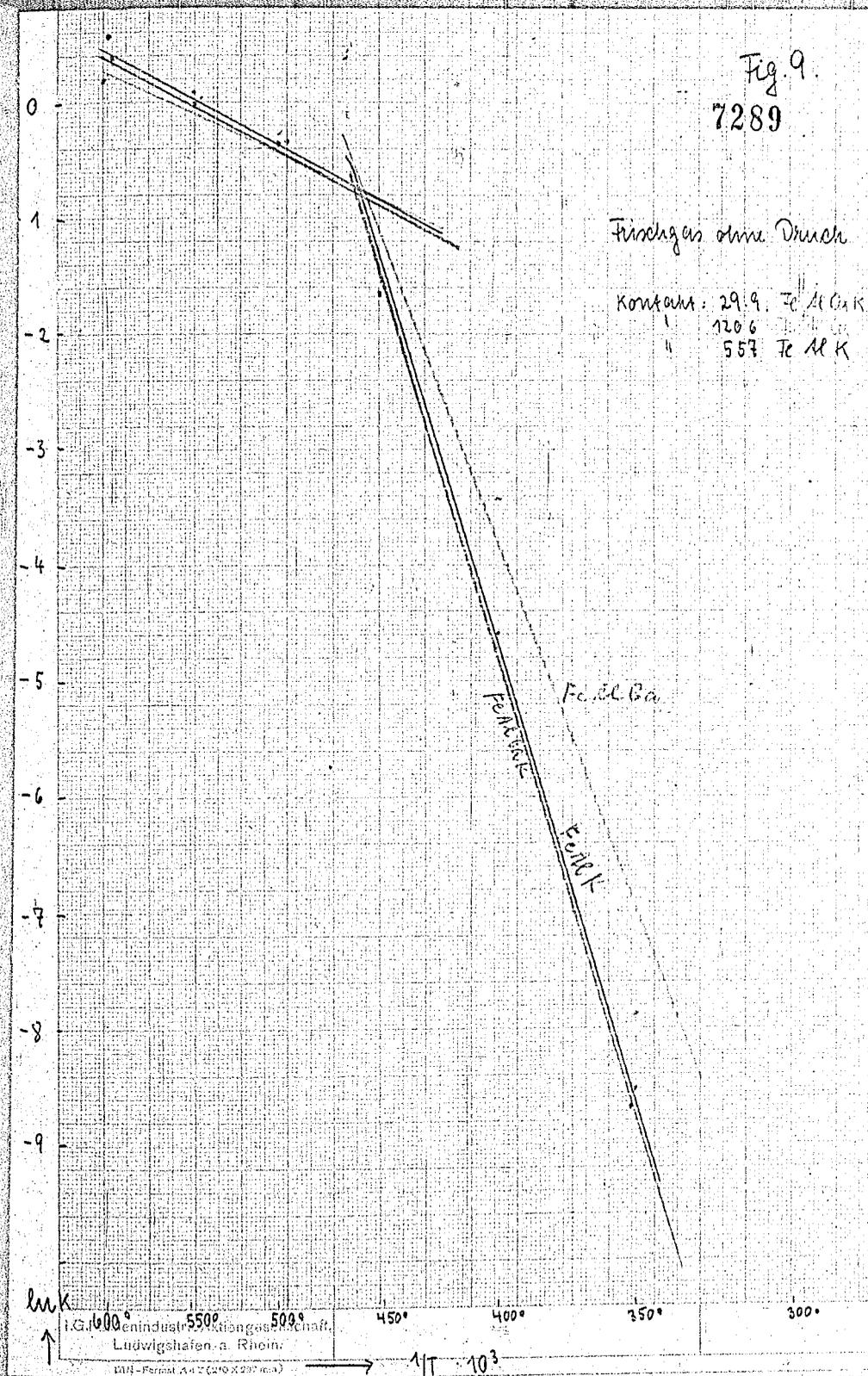
Fig. 7

7288 Fig. 8

Fischgas ohne Druck

Kontaktd. 558 Fe Al
559 Fe K
560 Fe
2013 Fe Ca





itativ 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.

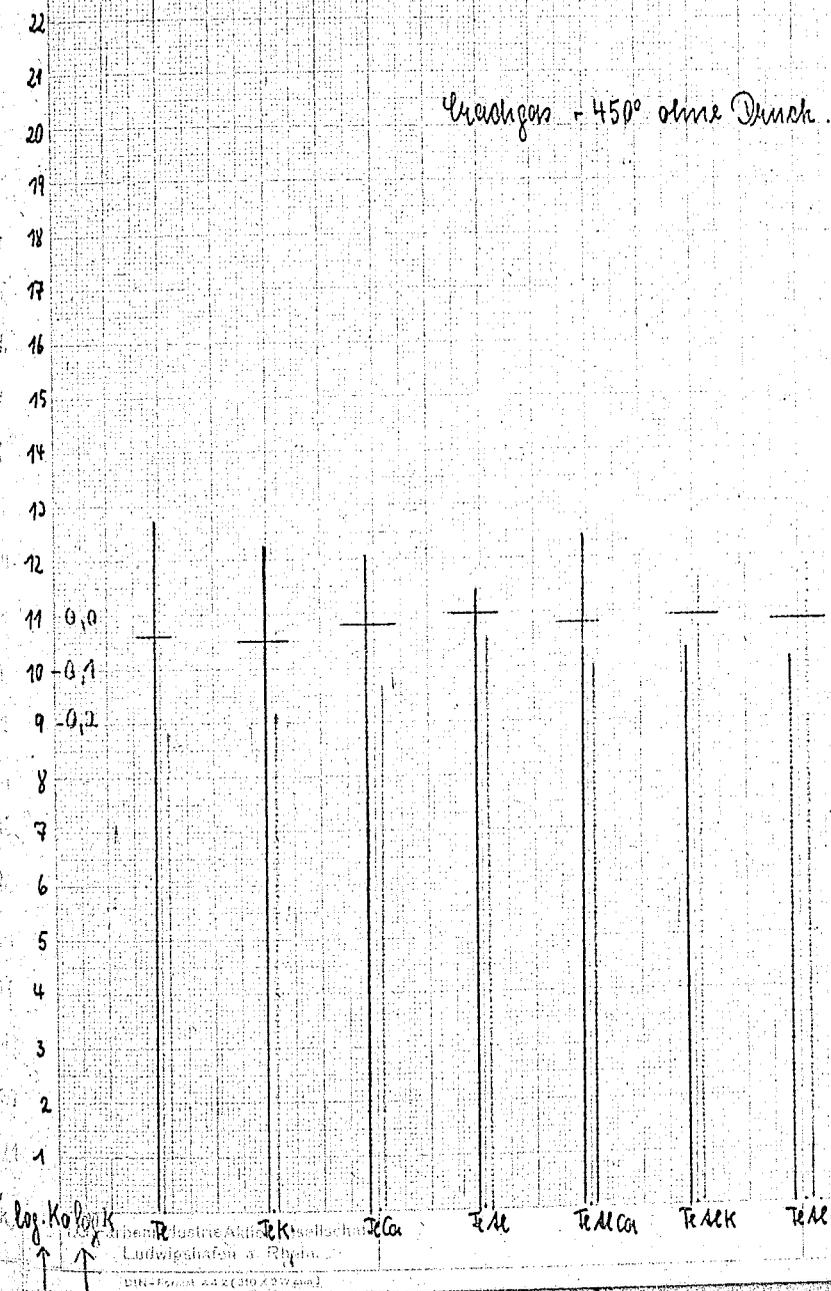
Vers.	Kontakt	Q = Akt. Energie	K = Aktivi- tät	K/K ₀ = mittl. Energie der akt. Zentren bei 450°	K ₀ = Anzahl der akt. Zentren
81	Fe	63000 cal.	0,14	$7,1 \cdot 10^{-20}$	$1,9 \cdot 10^{18}$
81	Fe K	70900 "	0,0026	$3,2 \cdot 10^{-22}$	$0,1 \cdot 10^{18}$
	FeCa	68000 "	0,016	$2,5 \cdot 10^{-21}$	$4 \cdot 10^{18}$
81	FeAl	54780 "	0,58	$2,5 \cdot 10^{-17}$	$2,3 \cdot 10^{16}$
65	FeAlCa	55000 "	0,51	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$2,9 \cdot 10^{16}$
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	$1,3 \cdot 10^{-21}$	$6,3 \cdot 10^{19}$
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

7291 Fig. 10

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

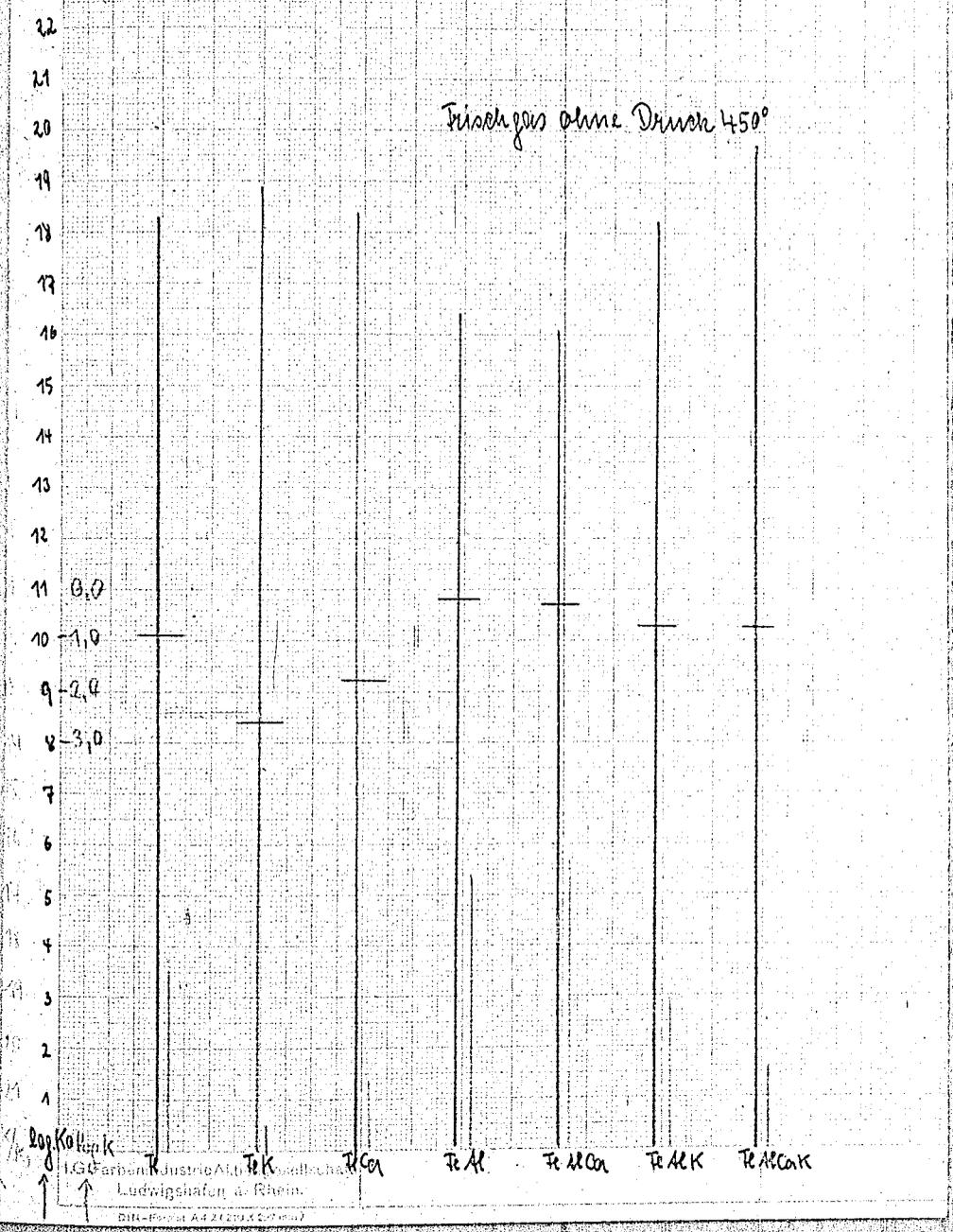
Wasserdampf + 450° ohne Durch.



7292 Fig. 11

7292 Fig. 11

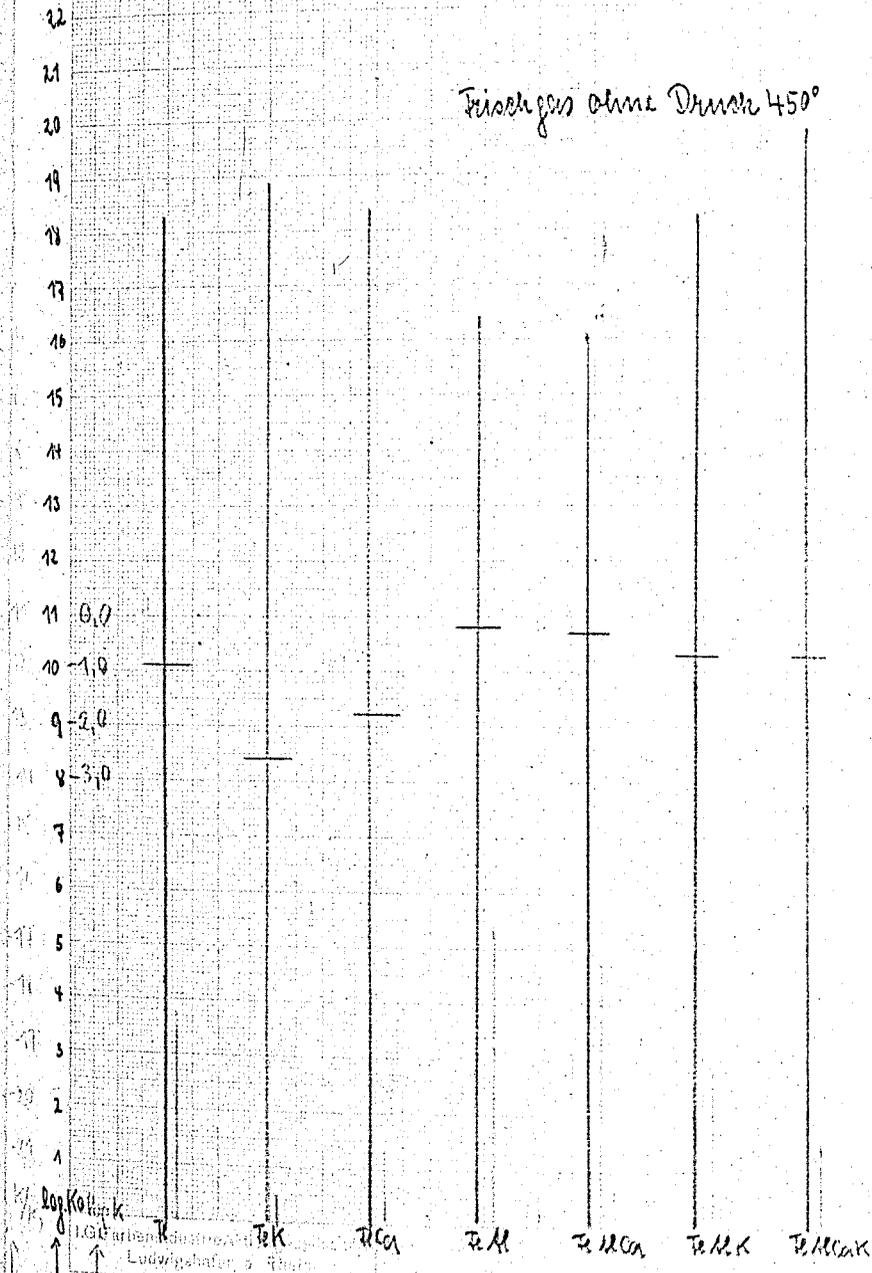
Logarithmus der Anzahl der aktiven zentralen Ko
Logarithmus der Energiehöhe der aktiven zentralen K/Ko
Logarithmus der Gesamtkonzentration



7292 Fig. 11

7292 Fig. 11

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



aren, 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 Maßstab 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.

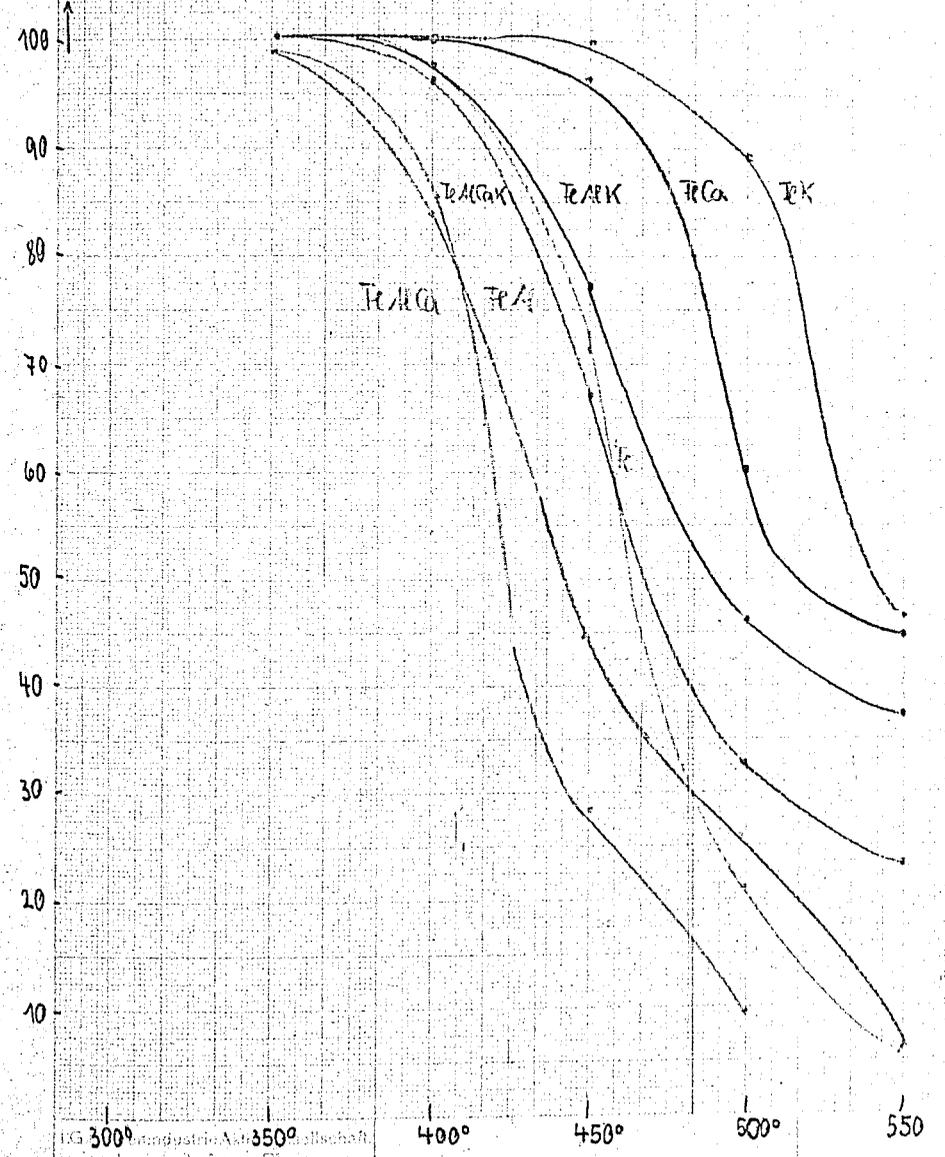
Betreffs der Absolutgröße der in den Tabellen und Figuren angegebenen Zahlen ist zu sagen: Der Anteil der Einzelvorgänge bei der Ammoniak-synthese am Energiebedarf ist ungeklärt. Es ist aber wahrscheinlich, daß der eine oder der andere Vorgang sich mit mehr als einfachem Energiebedarf beteiligt. Das 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.

7294 Fig. 12

Prog. Anteil an
durch Br. vergriffen
gemessen

FK
FKa
FKK
FKCa
FKC
FKCb



IG 300° Industrie-Anstalt 350° Gesellschaft
-Ludwigshafen a. Rhein.
DIN 52011 A4 2123 (1977/78)

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

ann ist $1 - \frac{K_{\text{Frischgas}}}{K_{\text{Crackgas}}}$. 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, insofern 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 hochaktiven 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.

Jede 5 g Kontakt arbeiten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von

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

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

prozentuale Anteil der Zentren. Figur 10 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, insofern nämlich, daß der Zutritt von Kalium bei allen Kontakten die Vergiftbarkeit stark fördert.

Die Rolle des Kaliums als Kontaktschlag 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 hochaktiven 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 FeAlGa 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.

Je 5 g Kontakt arbeiten bei einer Strömungsgeschwindigkeit von

Fig. 13
7297

p. VHS	Chetahgerindit
Kontakht	29.9 Te Al Ga K
"	12.06 P Al Ga
"	558 P Al
"	559 Te K
"	560 P
"	557 P Al K
"	245 P Al Ga

Verspreid met Inchiolom orn. en. p = 225 Atm.

Tijdsduur

5g Kontakht; 25 el. gel.

Behouding 1-12.500

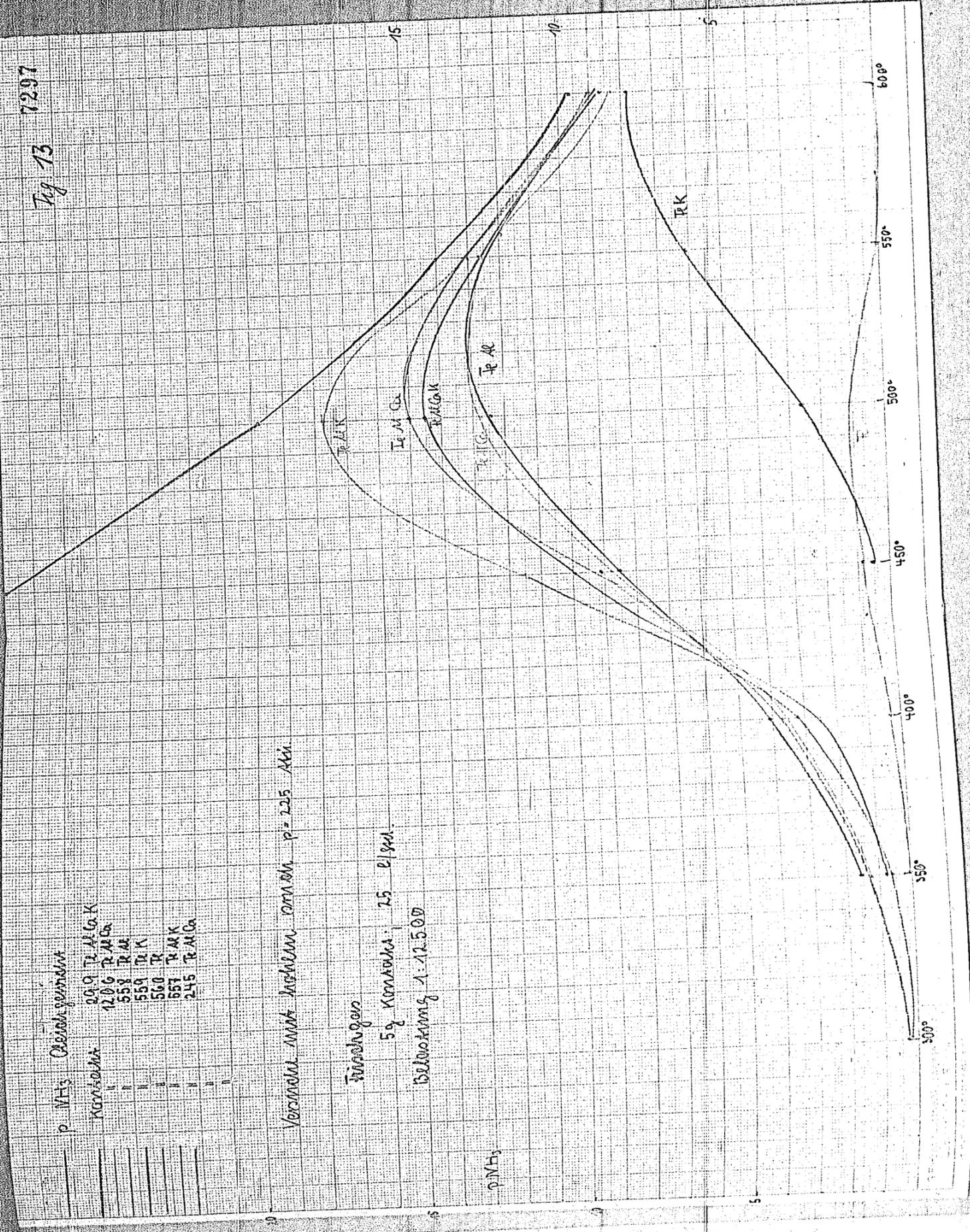


Fig. 13

7298

- 17 -

25 Itr. 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 Mittsch und Keuncke. 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	E/K = Aktivität	K/E = mittl. Energie d. akt. Zentren bei 450°	K = Anzahl der akt. Zentren
	Fe	nicht meßbar, da der Kontakt während des Versuches keine 560 Aktivität verliert.			
D 7	Fe K 559	67100 cal	0,0003	$5,0 \cdot 10^{-21}$	$7,4 \cdot 10^{16}$
D 7	Fe Al 558	38600 "	0,097	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{10}$
D 3	Fe Al Ca 24,5	46300 "	0,11	$9,3 \cdot 10^{-15}$	$1,2 \cdot 10^{13}$
D 1	Fe Al Ca 1206	44750 "	0,105	$2,0 \cdot 10^{-14}$	$3,7 \cdot 10^{12}$
D 8	Fe Al K 557	57800 "	0,182	$2,8 \cdot 10^{-18}$	$6,6 \cdot 10^{16}$
D 1	Fe Al Ca K 29,9	54780 "	0,135	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$5,6 \cdot 10^{15}$

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. Schuermann 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

7300

- 19 -

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 Oberflächendiffusion 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.

7301

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 niedriger 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 niedriger Energiestufe.
- 6) Es wurden Versuche mit Frischgas bei 225 Atm. durchgeführt. Bei dieser O_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

7302

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.

P. Peters

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

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *1921*
28. Juli 1943

Herrn
Dr. Vogel
publ.

7303

Geheim

MICROFILMED BY
FIAT

Dr. Fr. Vogel.

Isomerisierung von normal-Butan am Aluminiumchlorid
und Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten.

7304

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

28.7.1943
Dr. Vgl/Gg.

Prof. G. Wietzel

Isomerisierung von normal-Butan am Aluminium-
chlorid und Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten.

Übersicht:

Bei der Herstellung hochwertiger Benzine aus Butan, sei es durch Alkylierung oder nach anderen Verfahren, wird Isobutan benötigt. Die Umwandlung von n-Butan, das in größerem Ausmaße zur Verfügung steht als Isobutan, ist daher ein wichtiger Verfahrensschritt. Wir haben aus diesem Grunde den Prozeß näher untersucht, und zwar unter Verwendung fester aluminiumchloridhaltiger Kontakte. Es wurde gefunden, daß diese mit Erfolg verwendet werden können, sofern die Voraussetzung erfüllt ist, daß das angewandte Butan olefinfrei ist.

Apparatur.

Siehe Zeichnung.

Als Kontaktofen diente ein in einem elektrisch beheizten Ölbade befindliches Druckrohr von etwa 300 cm³ Fassungsvermögen.

Als Vorheizer diente ein ebensolches Rohr mit etwas geringerem Fassungsvermögen. Zusätzlich wurde das Zuleitungsrohr zum Vorwärmer elektrisch beheizt.

Da schon die ersten Versuche ergaben, daß von allen Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten bei den Versuchsverhältnissen viel Aluminiumchlorid abdestilliert und sich dann an den Entspannungsventilen absetzt, so daß diese nach kurzer Zeit verstopft werden, wurde vor das Entspannungsventil ein mit aktiver Tonerde beschickter und mit Dampf beheizter Abscheider eingelegt. Dieser Abscheider wurde mit γ -Al₂O₃, das nur bei 100 - 200° getrocknet war und daher noch Wasser enthielt, zur Abscheidung und Zersetzung des AlCl₃ beschickt.

Vorversuche.

Vorversuche ergaben, daß zur Durchführung der Versuche sehr weitgehend von ungesättigten Verbindungen gereinigtes Butan erforderlich ist. Schon sehr geringe Mengen Olefine verschmieren die Kontakte rasch und verwischen die Ergebnisse.

Es wurde daher das Butan durch Wäsche mit 96 % Schwefelsäure und anschließende Entfernung der hierbei gebildeten schwefligen Säure in Kalitürmen gereinigt.

Eine weitere Frage war die sichere Feststellung geringster Mengen Olefine. Hier half eine von Dr. Klein ausgearbeitete Methode. Die Proben wurden mit Kohlensäure ausgefroren und bei - 50 bis - 60 mit $n/2$ Brom in Tetrachlorkohlenstoff titriert. Mit dieser Methode konnten noch etwa 0,01 % Olefine im Versuchsgas bestimmt werden.

Vorversuche mit gereinigtem Gas ergaben weiterhin, daß bei 100° Kontakttemperatur erhebliche Umwandlung von n-Butan in Propan und Pentan stattfindet. (Journal-Auszug 265 vom 9.5.42.)

Deswegen wurde die Versuchstemperatur auf höchstens $95 - 96^{\circ}$ ermäßigt. Bei dieser Temperatur ist die Bildung von Nebenprodukten mäßig und die Isomerisierungsgeschwindigkeit praktisch nicht geringer als bei 100° .

Untersuchung der Produkte.

Die Prüfung der Versuchsgase und der Produkte auf ihren Gehalt an n- und iso-Butan erfolgte durch Messung der Absorption in Ultrarot. (Betriebskontr. Op. Dr. Luft.) Die Messungen sind etwa auf 2 - 3 % genau. Da aber bei der Probenahme und bei der Einfüllung in die Meßräume leicht Fremdgas in das zu untersuchende Gas kommt, wurden die Angaben jeweils auf 100 % Gesamt-Butan umgerechnet.

Die Gasanalysen wurden mit größeren Mengen (3 - 6 Ltr. Gas) an Leunakolonnen im Analyt.Labor. Op. durchgeführt. Leider mußte die Zahl dieser Bestimmungen sehr beschränkt werden, da die vorhandenen Apparaturen stark belastet waren.

Die Durchsätze an Butan und Salzsäure wurden an Strömungsmanometern gemessen und hinter der Apparatur nochmals beim Butan durch Ausfrieren und bei der Salzsäure durch Titration mit $N/2$ NaOH kontrolliert.

Die im Bericht genannten Durchsätze an Butan beziehen sich auf flüssiges Butan bei 0°C . D.O,6.

Versuche mit Aluminiumchlorid ohne Träger.

Versuch 1.

Kontakt: Ein Muster stückiges AlCl_3 Marke TH der Aluminiumchlorid-Fabr. Ludwigshafen. $200 \text{ cm}^3 = 195 \text{ g}$.

Durchsatz Butan: $0,5 = \text{ca. } 100 \text{ cm}^3/\text{Std. (fl. } 0^{\circ}\text{C)} = \text{ca. } 1 \text{ Mol/Std.}$

HCl-Zusatz: ca. 2 Mol % Versuchsdruck ca. 14 kg/cm^2 .

Ofentemperatur (im oberen Kontaktteil gemessen): $95 - 96^{\circ}\text{C}$.

Olefingehalt des Versuchsbutans: Unter 0,05 %.

Gehalt an Iso-Butan ca. 5 %.

7307

- 4 -

Ergebnis:

Nach Tag.	Ultrarot Analyse d. Produktes % i-C ₄ H ₁₀	
	1. 100 Tln. n-Butan	
1.	49	
2.	53	
6.	51	
10.	50	
20.	50	
25.	50	
30.	40	

Gasanalysen des Versuchsgases und des Produktes nach ca. 6 Tagen.

Es wurden je 2 Muster von ca. 3 und 8 Ltr. durch Destillation an der Leunakolonne analysiert. (Analyt. Labor.)

	I. Versuchsgas		II. Produkt	
	Muster A	Muster B	Muster A	Muster B
C ₃ KW	1,8 %	1,8 %	2,2 %	2,0
C ₄ "	96,7 "	96,7 "	95,7 "	95,8
C ₅ "	1,5 "	1,5 "	2,1 "	2,2

Das Versuchsgas enthielt ca. 5 % i-Butan.

In den ersten 30 Tagen des Versuches wurden also durchschnittlich 40 - 45 % i-Butan aus n-Butan erzeugt.

Beschaffenheit des ausgebrachten Kontaktes.

Der Versuch wurde nach 32 Tagen abgebrochen. Die Kristallstücke des Kontaktes waren außen von einer dünnen Schmierschicht überzogen, innen aber völlig fest und wohl erhalten. Ausgebracht wurden ca. 96 g. Der Verlust beträgt also etwa 50 %. Im Ofen befand sich außerdem etwas Schmiere. (Schmelze von AlCl₃ mit Öl.)

Zusammenfassung des Versuchsergebnisses.

In 32 Tagen wurden ca. 79 Ltr. = 47,5 kg Butan durchgesetzt. Erzeugt wurden ca. 40 % i-Butan = 19 kg. Verbrauch wurden ca. 100 g AlCl_3 = ca. 0,6 %, gerechnet auf erzeugtes i-Butan. Nach der Gasanalyse beträgt der Verlust durch Nebenproduktbildung (C_3 und C_5 KW) bei einem Durchsatz etwa 1 %. Das heißt, der Verlust durch Nebenproduktbildung dürfte etwa 2 - 2,5 % betragen.

Zu erwähnen ist noch, daß ein solches Resultat nur mit sehr reinem n-Butan, das insbesondere nur höchstens winzigste Spuren Olefine enthält, zu erreichen ist. Olefinhaltige Gase erzeugen bald Schmierer, die mit dem Chlorid bei Ofentemperatur Schmelzen bilden. Hierdurch wird der Kontakt bald verbraucht. Ganz reines Butan reagiert bei der Versuchstemperatur mit reinem (subl.) Aluminiumchlorid ohne Bildung von Schmierer, wie weitere Versuche mit vorgeschalteter Vorreinigung des Gases durch AlCl_3 zeigten. (Siehe Versuch 5.)

Ferner ist es erforderlich, reines (subl.) AlCl_3 zu verwenden. Mit rohem Aluminiumchlorid (Marke K von Lu.) unternommene Versuche ergaben bei sonst gleichen Bedingungen wie Vers. 1 nicht nur schnelles Weichwerden des Kontaktes, sondern auch viel stärkere Bildung von C_3 und C_5 Kohlenwasserstoffen. Die Aktivität dieser Kontakte sank verhältnismäßig schnell ab.

Nach unseren Versuchen steigen die Verluste durch Nebenproduktbildung rapide, wenn die Temperaturen im Kontakt 95 - 96° erheblich übersteigen. Bei 100° sind Verluste von etwa 4 - 5 % zu erwarten.

Das Ergebnis des Versuches 1) wurde durch einen halbtechnischen Versuch ergänzt. Es wurden bei ca. 40 Ltr. Kontakt (AlCl_3 subl. Spezial-Körnung Lu = ca. 50 kg AlCl_3) ca. 20 Ltr. = 12 kg Butan i.d. Std. durchgesetzt. Leider war es nicht möglich, ein völlig olefinfreies Butan zu verwenden. Das Versuchsgas enthielt ca. 0,1 - 0,2 % Olefine.

Trotzdem konnte während 800 Std. mit etwa 40 % Umsatz gefahren werden. Der nach 800 Std. ausgebrachte Kontakt war zum erheblichen Teil weich und geschmolzen. Auch dieser Versuch zeigte eindringlich die Notwendigkeit einer sorgfältigen Vorreinigung des Butans.

Zur Klärung der Frage, wie sich gesteigerter Zusatz an Salzsäure auswirkt, wurde eine weitere Versuchsreihe mit wechselndem HCl-Zusatz durchgeführt.

Versuch 2.

Kontakt: 200 cm³ = 220 g stückiges (subl.) AlCl₃ (Marke TH v. Lu).

Versuchstemperatur: 95 - 96° (im Kontakt).

Versuchsdruck: 14 kg/cm².

Durchsatz: 0,5 Versuchsgas unter 0,02 % Olefine, ca. 2 % i-Butan.

Probe nach Stunden	HCl- Zusatz	% i-Butan
14	0	14
40	0	5
62	0	7
88	0,8	25
107	1,5	19
135	1	20
157	1,6	27 - 28
177	1,5	27 - 28
183	1,5	27 - 28
210	4,6	52
231	4,1	40
240	5,2	50
264	5,5	50
288	5,4	51 - 52
318	5,4	54

Aus dem Versuche geht hervor, daß AlCl₃ ohne Aktivierung mit HCl nur geringe Wirkung hat. Ob die geringe beobachtete Wirkung auf unvermeidbaren Spuren Wasser, das mit AlCl₃ zu HCl reagiert, beruht, möge dahingestellt bleiben, ist aber zu vermuten. Andererseits läßt der Versuch den Schluß zu, daß ^{bei} fehlender HCl der Kontakt teilweise vergiftet wird.

Ausgebaut wurden 155 g gut erhaltenes, nur oberflächlich leicht verschmiertes AlCl₃. Der Verlust betrug also ca. 65 g.

Die Frage, ob auch technisches AlCl₃ (Marke K von Lu.), also nicht sublimierte Ware als Kontakt verwendet werden kann, wurde, wie bereits

erwähnt, geprüft. Ein Versuch bei 95 - 96° unter den Bedingungen des Versuches 1 dieses Berichtes ergab bei ca. 50 - 55 % Umsatz am 1. Tage ziemlich schnelles Nachlassen der Wirkung und mußte nach 3 Tagen infolge Verstopfung der Apparatur abgebrochen werden. Es wurde hierbei gefunden, daß der Kontakt völlig zusammenschmolzen war. Die Schmiere war in die Rohre geflossen und verstopfte die Ventile.

Ein Versuch bei 88 - 90° im Kontakt, 13 kg/cm² Druck und 2-3 Vol.-% HCl ergab folgendes Resultat:

Versuch 3.

Probe nach Std.	% iso-Butan i. 100 Tl. Butangemisch	
13	71	Durchgesetzt wurden ca. 14,4 kg n-Butan mit ca. 2 % i-Butan. Erzeugt wurden \varnothing ca. 50% iso-Butan = 7,2 kg.
34	50	
82	62	
166	64	
130	48	Angewandt wurden ca. 200 g techn. AlCl ₃ . Es wurden also je kg AlCl ₃ gewonnen ca. 36 kg i-Butan.
154	44	
178	47	
202	43	
226	42	
240	39	

Der Versuch mußte dann abgebrochen werden. Der Kontakt war wieder völlig zusammenschmolzen.

Nach etwa 150 Std. Versuchsdauer gezogene Proben des Versuchsgases und des Produktes ergaben folgende Resultate:

Versuchsgas	Produkt
C ₃ K.W. - %	2,25 %
C ₄ K.W. 99,8 %	96,00 "
i-Butan 4,6 "	42,2 "
n- " 95,2 "	53,8 "
C ₅ K.W. 0,1 "	1,7 "

Zur Untersuchung kamen jeweils 5000 - 6000 cm³ des Gases.

7311

- 8 -

Ein bei ca. 77 - 80°C und 10 kg/cm² mit gleichem Kontakt (Marke K) bei ebenfalls 2 - 3 Vol.% HCl gefahrener Versuch ergab folgendes Resultat:

Versuch 4.

Nach Stunden	% i-Butan auf 100 Tl. Ges. Butan
18	44
42	30
66	39
90	29
114	31
138	31
162	30
186	30
210	25
234	29

Die Gasanalyse eines Produktmusters nach etwa 150 Stunden Versuchszeit ergab

C₃ K.W. 0,2 %
C₄ " " 99,8 "

Der nach ca. 250 Stunden Versuchsdauer ausgebrachte Kontakt war zwar etwas verschmiert, aber sonst fest und gut erhalten.

Zur Prüfung der Frage, wie sich völlig von ungesättigten Verbindungen befreites Butan an AlCl₃ verhält, wurden Versuche durchgeführt, bei denen stückiges AlCl₃ schon in den Vorwärmer gefüllt wurde. Da bei diesen Versuchen der Vorwärmer bei niedrigerer Temperatur gefahren wurde als der Hauptofen, mußte mit niedrigerem Druck gearbeitet werden. Dabei wurden die Zufuhrrohre so beheizt, daß das Butan schon in den Vorwärmer als Gas eintrat. Da die Vorreinigung des Butans in der H₂SO₄-Apparatur bei diesem Versuch nicht mehr ganz so gut war, wie bei den ersten beschriebenen Versuchen, wurde das AlCl₃ im Vorwärmer schon relativ schnell weich. Die Kontakte im Hauptofen blieben aber praktisch so wie sie eingebracht waren.

Versuch 5.

Kontakt: Im Vorofen 65 g AlCl_3 Marke TH
 Im Hauptofen 200 cm³ = 217 g Marke TH

Versuchstemperaturen:

Im Vorofen ca. 80°
 " Hauptofen 85 - 90°.

Druck: 10 kg/cm².

HCl-Zusatz: 2 - 3 %.

Nach Stunden	Vol.% HCl	% i-Butan i. 100 Tl. Ges. Butan
16	1,8	26
38	ca. 2	28
71	"	27
121	2,3	31
147	2,2	36
171	3	31
196	4	46
225	4	42
244	2	37
273	2	38
292	4,5	47
316	4	40

Der Kontakt im Vorofen war weitgehend verschmiert und geschmolzen.
 Der Kontakt im Hauptofen vollkommen unverschmiert und wie eingebracht. Oberflächen stark aufgeraut. Die Gewichtsabnahme des Kontaktes im Hauptofen war gering.

Der Versuch zeigt einerseits, daß vollkommen gereinigtes Butan keine Verschmierung des Kontaktes bewirkt und daß die Herabminderung der Aktivität durch niederen Druck und niedere Temperatur durch erhöhte Zugabe an HCl ausgeglichen werden kann.

Die Versuche zeigen, daß bei sorgfältiger Vorreinigung des Versuchsgases von Olefinen eine Gewinnung von Isobutan aus n-Butan bei geringem Zusatz an HCl möglich ist.

Versuche an Aluminiumchlorid-haltigen Mischkontakten.

Versuch 1.

Kontakt: 200 cm³ Preßkontakt (35 Tl. AlCl₃ subl. + 65 Tl. Al₂O₃)
= ca. 150 g Kontakt = ca. 55 g AlCl₃. Das Al₂O₃ stammte aus Oppauer
Produktion (geliefert von Herrn Dr. Haubach). Es wurde nochmals
sorgfältig gewaschen und dann bei 400 - 500° getrocknet. Glüh-
verlust ca. 2 %.

Durchsatz Butan: 0,5 (100 cm³ fl. Butan 0°C).

HCl-Zusatz: 1 - 5 Mol % (siehe Tabelle)

Versuchstemperatur: im Kontakt 95°

Versuchsdruck: 14 kg/cm²

Versuchsgas: 98,3 % C₄H₁₀. Olefine unter 0,05 %.

Ergebnis:

Probe nach Std.	Mol % HCl	% i-Butan
13	1	71
48	2	65
70	2	59
100	2	47
120	2	40
180	2 1/2	52
250	"	42
280	3	55
300	"	45
372	3	40
396	4	43
444	4	44
500	4	34
600	4,5	29
620	5	30
644	5	26
662	6-7	25

Angewandt ca. 40 kg
n-Butan mit ca. 5 %
i-Butan.

Ø Umsatz ca. 40 %
Erzeugt wurden etwa
16 kg i-Butan, d.h.
je kg AlCl₃ ca. 300 kg
i-Butan

Gasanalysen dieses Versuches liegen leider nicht vor.

Der ausgebaute Kontakt enthielt kein unter dem Mikroskop erkenn-
bares AlCl₃. Anstelle der Aluminiumchloridkörner waren nur Löcher
in den Kontaktpillen. Durch Sublimation im Glühröhr war auch kaum
noch Aluminiumchlorid nachweisbar. Aufgrund der Aktivitätsabnahme

und dieses Befundes wurde daher geschlossen, daß der Kontakt praktisch völlig verbraucht war und nicht mehr mit HCl regenerierbar.

Bezüglich der äußeren Beschaffenheit ist zu sagen, daß die Kontaktpillen im allgemeinen sehr gut erhalten waren. Die aus den untersten Schichten im Ofen (am Gaseingang) waren außen etwas verschmiert. Die Pillen aus der obersten Kontaktschicht (am Gasaustritt) waren leicht gelbbraun, aber völlig unverschmiert.

Aufgrund dieses Befundes wurde ein Versuch mit Aluminiumchlorid im Vorofen durchgeführt. Da offensichtlich das Aluminiumchlorid aus dem Kontakt absublimiert war, war anzunehmen, daß mit AlCl_3 -Dampf beladenes, in den Kontaktofen eintretendes Gas bessere und gleichmäßigere Resultate geben würde.

Versuch 2.

Kontakt:

Im Vorofen (Verdampfer) 85 g AlCl_3 Marke TH, darunter 20 cm³ Füllkörper 80 (Maschendrahringe).

Im Hauptofen 200 cm³ Pillen. Preßkontakt aus AlCl_3 subl. und AlCl_3 (35 - 65).

(Ähnlich dem Kontakt von Versuch 1, aber bei höherem Druck gepreßt.)

Temperatur: Im Vorofen 90 - 95°
" Hauptofen 95 - 96°

Versuchsdruck: 12 - 12,5 kg/cm².

Durchsatz: 0,5 (100 cm³/Std. (0°C fl.) Butan).

Olefingehalt: 0,01 - 0,002 %.

Isobutan i. Versuchsgas: ca. 7 %.

HCl-Zusatz: ca. 2 Mol %.

7315

- 12 -

Probe nach Std.	Mol % HCl	% i-Butan 100 Tl. Butan
15	1,5	70 - 71
33	1,8	69 - 70
73	2,1	69 - 70
210	2	62
300	2,5	58 - 59
334	1,6	58 - 59
450	2	53
474	3,1	53
499	3,4	60 - 61
520	3,5	57 - 58

Gasanalysen nach ca. 6 Tagen Versuchsdauer:

Versuchsgas	Produkt	Verlust daher
$C_3H_8 = 0,3 \%$	2,0 %	
$C_4H_{10} = 99,4$	95,0 "	ca. 4 - 5 %
$C_5H_{12} = 0,3$	3,0 "	

Nach Beendigung des Versuches ergab die Kontaktuntersuchung folgendes:

Vorofen. Das $AlCl_3$ ist verschmiert und daher nicht mehr zurück-zuwägen.

Hauptofen. Pillen in untersten Teile des Ofens durch eindestilliertes $AlCl_3$ etwas verbacken. Der Kontakt ist im übrigen völlig weiß und unverändert. Die mikroskopische Untersuchung zeigt aber doch, daß z.T. Aluminiumchlorid aus dem Kontakt abdestilliert ist. (Die erwähnten Löcher im Innern des Kontaktes.)

Die hohen Umsätze zu iso-Butan und die zu hohe Produktion an Propan und Pentan veranlaßten einen neuen Versuch bei niedrigerer Temperatur und niederem Druck.

Versuch 3.

Kontakt: Im Vorofen Füllung von Versuch 2. Nach 53 Std. Versuchsdauer erneuert.

Im Hauptofen 200 cm³ Preßkontakt 40 Tl. AlCl₃
60 " γ -Al₂O₃
entsprechend etwa 50 g AlCl₃.

Temperatur: Im Vorofen ca. 85°
" Hauptofen 90°

Versuchsdruck: 11 kg/cm²

HCl-Zusatz: 2 Mol %.

Nach Versuchsstd.	Mol % HCl	% Isobutan in 100 Tl. Butan
10	2	69
69	2	68 - 69
86	2	64 - 65
159	2	54
277	1,8	61 - 62
352	2	51
378	2	47 - 48
400	2,5	52 - 53
406	3,4	54 - 55
425	2	45 - 46

Gasanalysen

Versuchsgas	Produkt nach 110 Std.	Produkt nach ^{x)} 350 Std.
C ₃ H ₈ 0,1 %	1,3 %	0,3 %
C ₄ H ₁₀ 98,1 "	95,7 "	97,2
C ₅ H ₁₂ 1,5 "	2,6 "	2,5
Verlust	ca. 4 %	?

x) + Versuchsgas aus
neuer Flasche aufge-
füllt.

7317

- 14 -

Beschaffenheit des Kontaktes:

Im Vorofen kein krist. AlCl_3 mehr vorhanden, nur noch Schmiere.
 Hauptofen: Kontakte völlig trocken und unverfärbt. Die mikroskopische Untersuchung ergibt nur noch im obersten Teile des Kontaktes Aluminiumchloridkörner in den Pillen. Die Kontaktpillen am Gaseingang reagieren auch mit Wasser nur schwach.

Versuch 4.

Kontakt: Im Hauptofen $200 \text{ cm}^3 = 135 \text{ g}$ Preßkontakt (40 Tl. AlCl_3 , 60 Tl. Al_2O_3)

Im Vorofen ca. 80 g AlCl_3 (Marke TH), darunter 70 cm^3 Füllkörper 80 (Ringe aus Maschendraht. Eisen)

Temperatur:

Im Vorofen ca. 80°
 " Hauptofen ca. 80°

Druck: 10 kg/cm^2 .

Durchsatz: ca. 0,5

HCl-Zusatz: ca. 2 Mol %.

Nach Versuchsstd.	% iso-Butan in 100 Tl. Butan
14	61
62	51
91	55 - 56
156	46
200	45 - 46
270	46
300	53
360	43
378	42

Gasanalysen. (Nach 130 Std.)

	Versuchsgas	Produkt
C_3H_8	0,1 %	0,7 %
C_4H_{10} (iso)	6,1 "	47,6 "
C_4H_{10} (n)	91,8 "	50,1 "
C_5H_{12}	2,0 "	1,5 "

Ausgebauter Kontakt.

Vorofen. Aluminiumchlorid stark verschmiert.
Hauptofen. Kontakt völlig unverfärbt und äußerlich wie ungebraucht.

Mikroskopische Untersuchung. Auch in diesem Kontakt sind kaum noch Aluminiumchlorid-Stücke zu finden. Statt ihrer die erwähnten "Löcher".

Aus den Versuchen 2, 3 und 4 geht hervor, daß das Gas sich im Vorofen nicht ganz so weit mit AlCl_3 beladen hat, daß die Verdampfung im Hauptofen völlig unterbrochen wurde.

Weitere Versuche mit an stückigem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Silicagel und ähnlichen Stoffen adsorbiertem AlCl_3 ergaben bislang keine besseren Resultate. Diese Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen. Im allgemeinen ergaben sie ein schnelleres Abklingen der Aktivität als die Preßkontakte. Die Fähigkeit der erwähnten Träger zur Adsorption von Aluminiumchlorid ist nicht sehr groß. So adsorbiert $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ etwa 17 %, unser Silicagel etwa 10 - 12 %.

Zusammenfassung:

- 1) Bei Verwendung von Aluminiumchlorid-haltigen Kontakten ist es erforderlich, Butan zu verwenden, das praktisch oder völlig frei von Olefinen ist, da Olefine mit Aluminiumchlorid bei den Versuchstemperaturen leichtflüssige Schmelzen bilden und daher der Kontakt aus dem Reaktionsraum herausgewaschen wird. Außerdem dürften wohl neben der Polymerisation von Olefinen auch noch Alkylierungen am Kontakt eintreten, so daß bei Gegenwart von Olefinen mit überflüssigen Verlusten an Butan zu rechnen ist. Völlig reines Butan reagiert an AlCl_3 unter den Versuchsbedingungen ohne Bildung von Schmierern.
- 2) Auch bei Verwendung von Aluminiumchlorid ohne Träger empfiehlt es sich, das Gas vor Eintritt in den eigentlichen Kontaktofen durch Aluminiumchlorid von letzten Spuren von Olefin u. dergl. zu befreien. Dies kann zweckmäßig in einem vorgeschalteten Vorofen geschehen. (Vorschlag zur Anordnung eines solchen Vorofens siehe Anhang.)
- 3) Durch Aufbringen von Aluminiumchlorid auf Trägern läßt sich die Aktivität dieses Kontaktes sehr steigern. Diese Trägerkontakte lassen aber in ihrer Wirksamkeit rascher nach als reines AlCl_3 .
- 4) Durch Steigerung des HCl-Zusatzes lassen sich die Verluste an Wirksamkeit der Kontakte, die durch Absublimieren von AlCl_3 und andere Umstände eintreten, bis zu einem gewissen Grade ausgleichen. Eine völlige Regenerierung weitgehend verbrauchten Trägerkontaktes durch HCl war bislang nicht möglich.
- 5) Es empfiehlt sich, als Kontakt reines sublimiertes Aluminiumchlorid zu verwenden, da technische nicht sublimierte Ware in erheblicherem Grade Nebenreaktionen auslöst, als solche durch reines AlCl_3 erzeugt werden.
- 6) Auch bei Verwendung von reinem AlCl_3 als Kontakt, sei es unvermischt oder auf Trägern, empfiehlt es sich, die Ofentemperatur unter 100° zu halten.

7320

- 17 -

- 7) Durch erhöhte Zugabe an HCl läßt sich der Umsatz von n-Butan zu iso-Butan erheblich steigern.
- 8) Bei den bislang untersuchten Trägerkontakten ist die Spaltwirkung etwas größer als bei reinem Aluminiumchlorid.

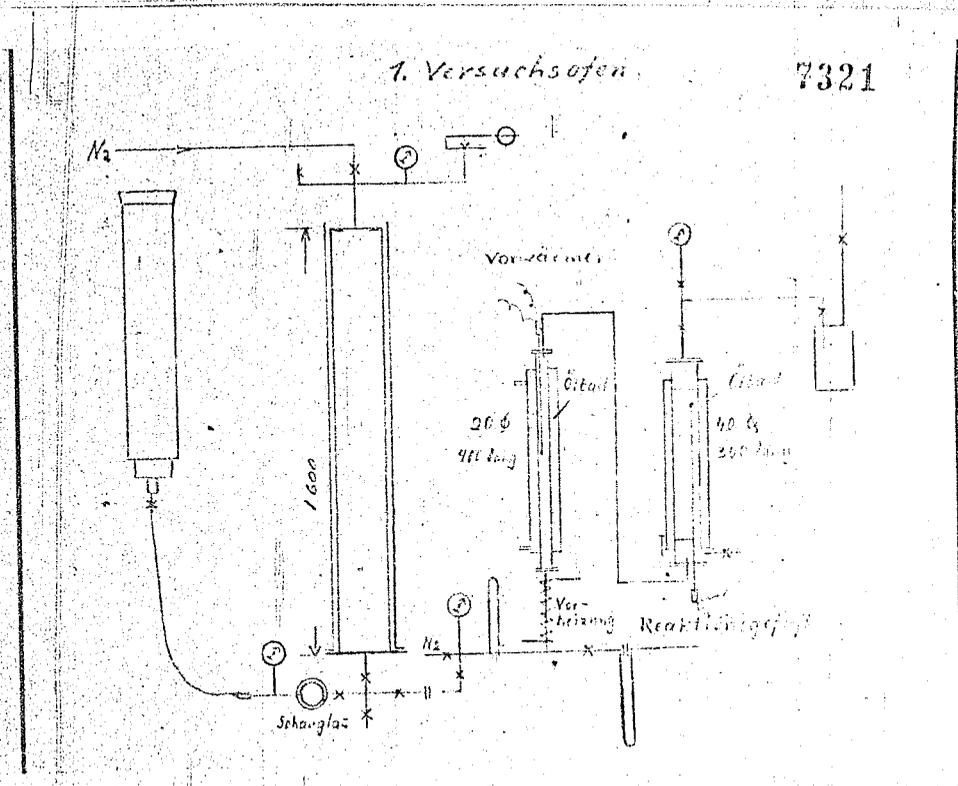
H. Kogel

Die Versuche wurden in der Brennstoff-Abteilung des Ammoniaklaboratoriums Op. in der Zeit von März 1942 bis April 1943 durchgeführt. Die Versuche werden noch fortgesetzt.

388.

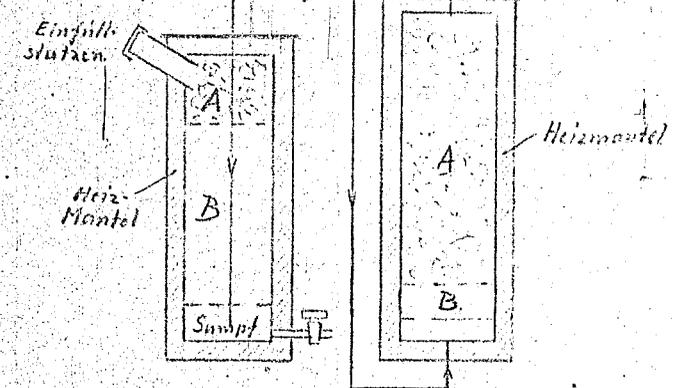
1. Versuchsofen

7321



7322

Anhang: Versuchung für einen Vorversuch über Kontaktgas
Distanz + HCl



A = Ofenteil mit stückigem Aluminiumchlorid gefüllt.
(+ oder Trägeräther)

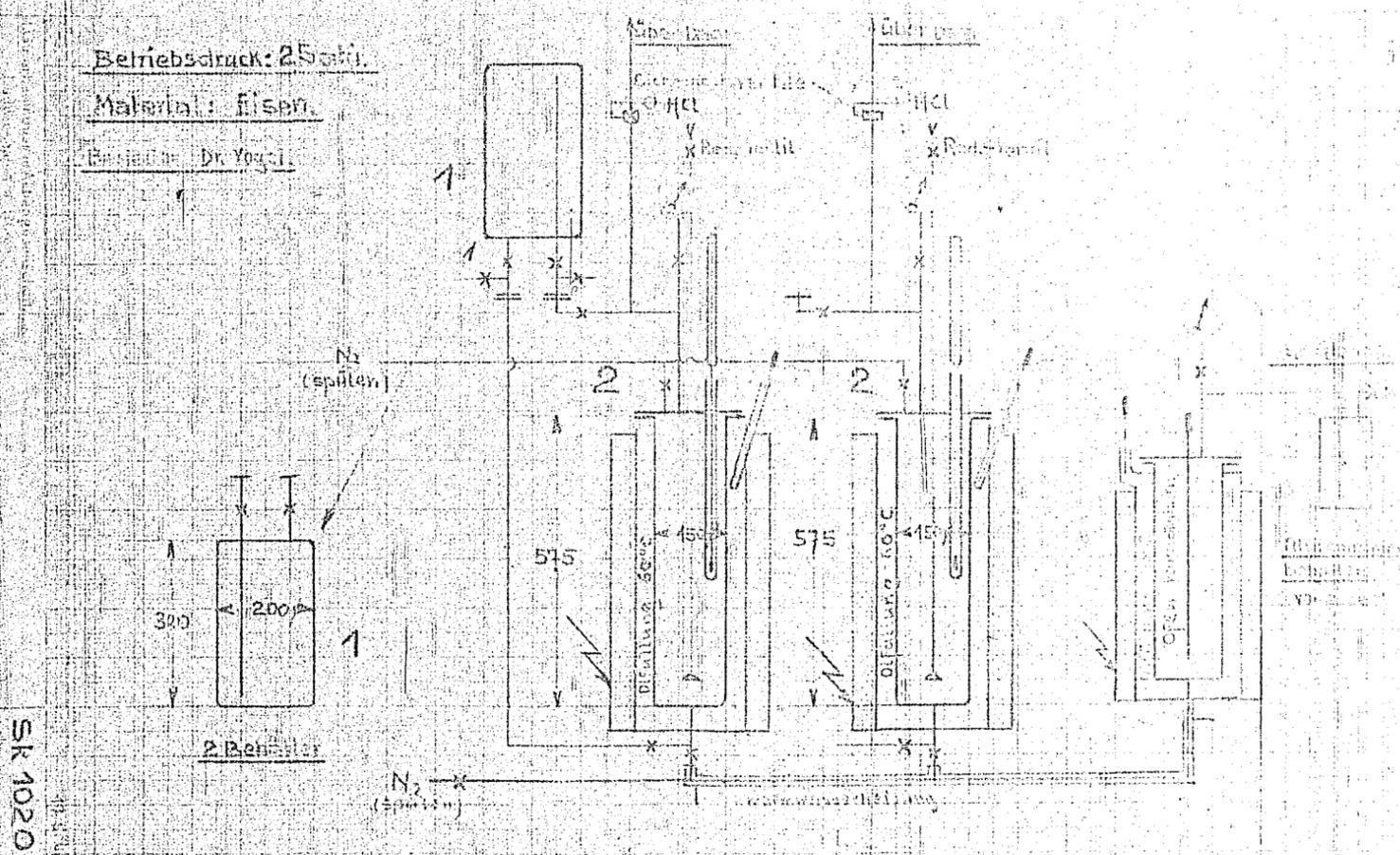
B = Ofenteil mit Fällkörpern
(Hohlringe aus Eisenmaschendraht nach Dr. Fischer, unter
sich besonders verbindet.)

7323

Betriebsdruck: 25 atm

Material: Eisen

Entwickler: Dr. Vogel



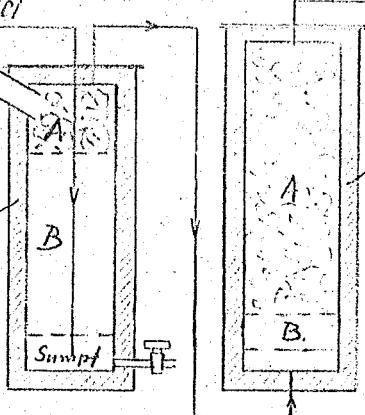
SK 1020

Anhang: Verschluss für einen Versuch in einem Kontaktgefäß

Bismut + HCl

Einfall-
stutzen

Heiz-
Mantel



7324

A = Ofenteil mit stückigem Aluminiumchlorid gefüllt.
(+ oder Trägerkontakt)

B = Ofenteil mit Füllkörpern
(Hohlringe aus Eisenmaschendraht nach Dr. Fischer haben
sich besonders bewährt.)