

Holtten, den 11. Mai 1938.
R.D. EG. Schu./Htg.

Benzingewinnung.

Herrn Dr. G e h r k e l

durchlaufend bei Herrn Dir. Alberts.

Betr.: Einfluss der Reduktionsbedingungen auf die Aktivität
von Th. u. Th.Mg.-Kontakten.

Am 4.5. habe ich Ihnen mündlich mitgeteilt, dass auf Grund der Betriebserfahrung mit 2 Th.-Kontakten mit dem Verh. Co: Kagr. = 1 : 1 und 3 Th.-Mg.-Kontakten mit dem Verhältnis Co : Kagr. = 1 : 2 und verschiedenen MgO-Gehalten eine an sich nicht neue Betrachtung über die Funktion des MgO und die Bedeutung der Reduktionsbedingungen bei MgO-freien und MgO-haltigen Kontakten bestätigt wird, die im folgenden kurz niedergelegt werden soll.

Aus der Kontaktforschung ist bekannt, dass bei einer Reihe von katalytischen Vorgängen wie NH_3 - und CH_3OH -Synthese gut begründete Vorstellungen über die Wirkung der aktivierenden Zusätze, die meist oxydierender Natur sind, bekannt sind.

Die Bildung von Mischkristallen oder chemischen Verbindungen zwischen dem Oxyd, das zu Metall reduziert werden muss wie z.B. Fe und ein schwer reduzierbares Oxyd, wird als wesentlich für die aktivierende Wirkung schwer reduzierbarer Oxyde angenommen. Die Oxyde des Fe u. Co liefern mit einer Reihe von Oxyden wie Al_2O_3 , MgO, MnO usw. derartige chemische Verbindungen, Spinelle genannt. ThO_2 dagegen vermag dieses nicht, bildet aber wohl gleich dem ZrO_2 Mischkristallen mit MgO, was für eine günstige aktivierende Wirkung der Kombination von ThO_2 und MgO spricht. Dem ThO_2 allein kommt eine hemmende Wirkung hinsichtlich des Vorganges $2 \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ an Metallen zu.

Bei Methanolkontakten auf der Basis $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ d.h. 2 schwerreduzierbaren Oxyden, die aber ausgesprochene Spinellbildner sind, ist auf röntgenographischem Wege der Nachweis geführt worden, dass im Vergleich zu den Ausgangsoxyden der Spinell in Ausserst feinkristalliner Aufteilung vorliegt, d.h. eine Oberflächenvergrößerung stattgefunden hat. In gleicher Weise entstehen bei der Reduktion des Spinells $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Ausserst feine Fe-Kristalle, die man aus Fe_3O_4 allein nicht erhalten kann. Diese feinen Kristalle können in dem vorhandenen fein aufgeteilten Spinellgerüst nur Ausserst langsam wachsen, d.h. die Sinterung

und der damit parallel laufende Aktivitätsabfall wird weitgehend gehemmt. Gleichzeitig erscheint es verständlich, dass solche Gebilde, die das Spinellgitter beibehalten oder als Mischkristalle vorliegen, eine erhöhte mechanische Festigkeit, Härte aufweisen müssen. Beim Co-Kontakt hat MgO erfahrungsgemäss diese Wirkung.

Von besonderer Wichtigkeit erscheinen nun die Folgerungen aus den oben gegebenen Vorstellungen hinsichtlich der Reduktionsbedingungen. Wir schliessen uns hierbei den Darstellungen von R. Schenek und Mitarbeitern an (vgl. d. ausf. Vortrag in Z. Angew. Ch. 49, (1956) 649). Es wurde das Gleichgewicht $2 \text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ über Mischkristallen und Spinellen von Fe- und Co-Oxyden mit Al_2O_3 , MgO usw. untersucht. Hiernach wird die O_2 -Tension des zu reduzierenden Oxyds in Mischkristallen oder Spinellen herabgesetzt, d. h. die Reduktion mit CO bzw. erschwert, bzw. die Oxydation mit CO_2 erleichtert. Besonders krass äussert sich diese Erscheinung dann, wenn Mischkristalle des Spinells $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ vorliegen. Bei dagegen, das keinen Spinell bildet, verursacht auch keine Verschiebung des genannten Gasgleichgewichts. Dieselbe Betrachtung kann auf den Reduktionsvorgang mit H_2 angewendet werden. Es handelt sich um das Wasserdampfgleichgewicht über CoO , bzw. den oben genannten Spinellen. Danach verlangt der niedrigere O_2 -Druck des CoO eine höhere Reduktionstemperatur als sie bei den reinen Th-Kontakten erforderlich ist. Diese muss nun aus oben angegebenen Gründen (Verteilungszustand) nicht unbedingt eine Sinterungsschädigung verursachen, wie es erfahrungsgemäss beim reinen Th-Kontakt der Fall ist. Es wird aber erstrebenswert sein, so niedrig wie möglich zu reduzieren. Bei den Mg-Kontakten heisst das mithin, den Wasserdampfgehalt des H_2 -Kreislaufgases soweit wie möglich herabzusetzen. Im Labor kommt dieser Einfluss des Wasserdampfes nicht zur Auswirkung, da im direkten Durchgang mit H_2 reduziert und der gebildete Wasserdampf sofort von der Kontaktfläche weggetragen wird.

Zusammenfassung:

1.) Bedeutung von Mischkristall- und Spinellbildung für die katalytische Wirksamkeit von Kontakten allgemein und für die

Mg-Kontakte im besonderen.

2.) Folgerung für die Reduktionsbedingungen von Mg.-
Kontakten aus dem Wasserdampfgleichgewicht über CoO .

3.) Die genannten Vorstellungen und Betrachtungen
dürften von Nutzen sein für die Weiterentwicklung der Co-Kontakte.
Die Ergebnisse von Schenk geben wichtige Hinweise für die
Forschung auf dem Gebiet der Co.-Kontakte und die Beurteilung
ihrer Qualität.

Vor Berichterstatter:

Muiff

Abteilung Synthese:

Merschung

Edr. Alberts
Feist
Fischer
Hagemann
Martin
Reulen
Arten Synthese