

Insgesamt beobachtet man bei N-Substitution des Tetrahydro-1,4-oxazins mit einem cycloaliphatischen Rest von mehr als sechs Kohlenstoffatomen häufig gute fungizide Eigenschaften. Eine weitere Steigerung der fungiziden Wirksamkeit wird mit Tetrahydro-1,4-oxazinen erreicht, deren N-ständige Substituenten aliphati-

sche oder cycloaliphatische Reste mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen sind und deren Kohlenstoffatome im heterocyclischen Ring außerdem ein bis zwei niedere Alkylgruppen tragen, wobei die 2,6-Position besonders ausgezeichnet ist.

Eingegangen am 27. November 1964 [A 435]

Zur Funktion der Aktivatoren im technischen Ammoniak-Katalysator

VON R. KRABETZ UND CL. PETERS

BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG., LUDWIGSHAFEN/RHEIN

Veröffentlicht zum 100-jährigen Bestehen der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG., am 6. April 1965

In diesem Beitrag wird versucht, die katalytische Aktivität von Ammoniakkatalysatoren verschiedener Zusammensetzung in Zusammenhang zu bringen mit ihrer inneren Oberfläche, ihrem Porengefüge und ihrer Fähigkeit, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd zu chemisorbieren. Die Wirkungsweise der Aktivatoren Al_2O_3 , CaO , K_2O und SiO_2 wird diskutiert.

Nachdem Mittasch [1] empirisch die Zusammensetzung des technischen Ammoniak-Katalysators gefunden hatte, war die Funktion der Aktivatoren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Einen Überblick über die Arbeiten bis 1955 geben die Monographien von Frankenburg [2], Bokhoven, van Heerden, Westrik und Zwietering [3] sowie Nielsen [4]. Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Kinetik an einfach und mehrfach verstärkten Katalysatoren [5–7, 12a–12d], dem Mechanismus der reversiblen Vergiftung [8] und der Kinetik an schwefelvergifteten Katalysatoren [9, 10]. Von dem Einfluß der Tonerde auf die Oberflächenstruktur der reduzierten Katalysatoren wurde ein vertieftes Bild gewonnen [11].

- [1] A. Mittasch: Geschichte der Ammoniaksynthese. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1951.
- [2] W. G. Frankenburg in P. H. Emmett: Catalysis. Reinhold Publishing Corp., New York 1955, Vol. III.
- [3] C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik u. P. Zwietering in P. H. Emmett: Catalysis. Reinhold Publishing Corp., New York 1955, Vol. III.
- [4] A. Nielsen: An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia. 2. Aufl., Jul. Gjellerups, Copenhagen 1956.
- [5] A. Ozaki, H. Taylor u. M. Boudart, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. 258, 47 (1960).
- [6] R. Krabetz u. Cl. Peters, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 381 (1963).
- [7] R. Brill u. S. Tauster, J. chem. Physics 36, 2100 (1962).
- [8] A. V. Krylova u. E. Ch. Jenikejew, Chem. Techn. 15, 231 (1963).
- [9] R. Krabetz u. Cl. Peters, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 522 (1963).
- [10] R. Brill u. S. Tauster, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 390 (1963).
- [11] Cl. Peters, K. Schäfer u. R. Krabetz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1194 (1960).

Die Rolle des Kaliums wurde nach neueren Anschauungen über die heterogene Katalyse zu deuten versucht [8, 12].

Symptomatisch ist, daß mit steigenden Anforderungen an den Ammoniak-Katalysator eine immer komplexere Zusammensetzung resultierte. Während der erste technische Katalysator der BASF im wesentlichen nur aus Eisen und zwei Promotoren – Tonerde und Kaliumoxyd – bestand, wurde später durch Hinzufügen von Calciumoxyd ein dreifach aktiverter Katalysator verwendet. In jüngster Zeit gewinnen vier- und fünffach promovierte Katalysatoren, die neben Tonerde, Kalium- und Calciumoxyd auch Magnesium oder Beryllium und Kieselsäure enthalten, technische Bedeutung.

Wir versuchten, die Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirksamkeit und Verteilung der Promotoren im reduzierten Ammoniak-Katalysator phänomenologisch zu beschreiben. Die Untersuchungen wurden an Katalysator-Reihen durchgeführt, deren chemische Zusammensetzung durch Hinzufügen jeweils eines neuen Aktivators (Al_2O_3 , K_2O , CaO , MgO , SiO_2) zum Eisen allmählich der Zusammensetzung technischer Ammoniak-Katalysatoren angenähert wurde.

- [12] G. M. Schwab u. R. Putzar, Z. physik. Chem. 31, 341 (1942).
- [12a] H. Kubota u. M. Schindo, Chem. Engng. (Tokio) 23, 242 (1959).
- [12b] J. J. Scholten, Dissertation, Technische Hochschule Delft, 1959.
- [12c] K. Tamari in: Actes 2^e Congrès Internat. de Catalyse. Technip, Paris 1961, Vol. I, S. 325.
- [12d] S. Enomoto u. J. Horiati, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 2, 87 (1953).

1. Experimentelles

a) Herstellung

Die Katalysatoren wurden nach dem Oxydations-Schmelzverfahren [1] aus Carbonyleisen und analysesreinen Zuschlägen hergestellt.

b) Reduktion und Aktivitätsprüfung

Die Reduktion der Katalysatoren und die Aktivitätsprüfung wurden unter Atmosphärendruck mit einem stöchiometrischen Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch vorgenommen. Der Reinheitsgrad der Gase war so, daß ein aktivatorfreier Katalysator nach mehreren Wochen Betriebszeit in seiner Aktivität unverändert blieb. Die Katalysatorproben wurden bei 450 °C und anschließend bei 480 °C solange reduziert, bis die Ammoniak-Konzentration im Endgas nicht mehr zunahm (etwa 80 Std.). Die katalytische Aktivität wurde einheitlich an 4g-Proben (Siebfaktionen bei 0,4 bis 0,6 mm Maschenweite) bei einer Geschwindigkeit von 10000 l Gas pro 1 l Katalysator und Stunde geprüft. Als Maß für die katalytische Aktivität gilt die unter diesen Bedingungen bei 370 °C beobachtete Ammoniakmenge in Mol-% des gesamten Gases.

c) Bestimmung der Gesamtoberfläche

Die Gesamtoberfläche wurde nach Brunauer, Emmett und Teller [13] aus der Adsorption von Stickstoff bei -195 °C bestimmt. Für den Platzbedarf der absorbierten Stickstoffmolekeln wurde der von Livingstone [14] angegebene Wert von 15,4 Å² eingesetzt.

d) Verteilung der Promotoren in der Oberfläche

Die Anteile des freien Eisens und Kaliums an der Gesamtoberfläche wurden nach dem Verfahren von Brunauer und Emmett [15] bestimmt. Der Anteil des freien Eisens an der Gesamtoberfläche ist definiert als Verhältnis der bei -183 °C chemisorbierten Kohlenmonoxydmengen zur Menge des physikalisch adsorbierten Kohlenmonoxyds. Analog definieren wir den Anteil des „freien Kaliums“ an der Gesamtoberfläche durch das Verhältnis der bei -78 °C chemisorbierten und der physikalisch adsorbierten Kohlendioxydmengen. Calcium- und Magnesiumoxyd chemisorbieren unter diesen Bedingungen ebenfalls Kohlendioxyd. Für Katalysatoren, die Erdalkalioxyde enthalten, wird aber die Bezeichnung „freie Kaliumoberfläche“ der Anschaulichkeit halber beibehalten.

e) Porenverteilung

Im Gebiet kleinstter Poren vom Durchmesser 10 bis 500 Å wurde die Verteilung aus der Kapillarkondensation nach Barret, Joyner und Halenda [16] bestimmt. Die Verteilung der Poren mit 150 bis 300000 Å Durchmesser wurde durch Einpressen von Quecksilber (bei Drücken bis 1100 atm) nach Drake und Ritter [17] ermittelt.

[13] S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).

[14] H. K. Livingstone, J. Colloid Sci. 4, 447 (1949).

[15] P. H. Emmett u. S. Brunauer, J. Amer. chem. Soc. 62, 1732 (1940).

[16] E. P. Barret, L. G. Joyner u. P. Halenda, J. Amer. chem. Soc. 73, 373 (1951).

[17] L. C. Drake u. H. Ritter, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 17, 45 (1945).

f) Wasserlösliches Kalium

Der wasserlösliche Anteil des Kaliumoxyds in den nichtreduzierten Katalysatorproben wurde durch 24-stdg. Extraktion mit Wasser an einheitlichen Siebfaktionen (900 bis 1600 Maschen/cm²) bestimmt.

2. Ergebnisse

a) Fe-Al₂O₃-Katalysatoren

Der Einfluß der Tonerde wurde von uns schon in früheren Arbeiten ausführlich behandelt [11]. Bei 3 % Tonerde erreicht die katalytische Aktivität ein Maximum. Die Gesamtoberfläche nimmt bei Tonerdegehalten bis zu 3 % stark, bei größeren Mengen weniger zu, während der Anteil des freien Eisens in der Oberfläche zurückgeht. Die freie Eisenoberfläche erreicht wie die Aktivität ein Maximum bei einem Tonerdegehalt von 3 %.

Die Hauptfunktion der Tonerde besteht darin, eine oberflächenreiche, poröse Struktur des Eisens zu stabilisieren. Die etwa 3 bis 4 % Tonerde stellen wahrscheinlich den im Magnetgitter gelösten Anteil dar, der sich bei der Reduktion an der Oberfläche innig vermischt mit den Eisenatomen abscheidet. Ein weiterer Al₂O₃-Anteil scheidet sich zwischen den Eisenbereichen als schwer reduzierbarer Mischspinell mit Magnetit ab. Dieser Anteil trägt nicht mehr wesentlich zur Oberflächenbildung bei, sondern vermindert nur den Anteil des freien Eisens in der Oberfläche.

Stabenow [17a] untersuchte mit dem Elektronenmikroskop Ultradünn schnitte von Katalysatoren, die mit verschiedenen Tonerdegehalten einfach dotiert waren. Die nach dem Oxydations-Schmelzverfahren hergestellten und bei 500 °C reduzierten Proben zeigten eine Struktur, die zwischen den extremen Vorstellungen [3, 4] einer zusammenhängenden festen Eisenphase, die von Poren durchzogen ist (Schwammstruktur) und einer losen Packung von Eisenpartikeln, deren Zwischenräume die „Poren“ bilden, liegt. Die Abmessungen der unregelmäßigen, zusammenhängenden Hohlräume streuen über einen Bereich von weniger als 100 bis über 1000 Å, wie sie auch durch Porenverteilungskurven erhalten wurden: Die Größen der Eisenpartikel sind denen der Poren ähnlich.

Eine weitere Funktion der Tonerde besteht wahrscheinlich darin, daß sie die thermische Umwandlung besonders wirksamer Kristallflächen, z. B. der (111)-Fläche, verhindert. Reduziert man reinen Magnetit sehr vorsichtig bei etwa 300 °C, so chemisorbiert das reduzierte Eisen etwa ein Kohlenmonoxydmolekül je Eisenatom, wenn man annimmt, daß die nach außen gekehrte Kristallfläche die (111)-Fläche ist [18]. Wird der Katalysator anschließend auf 600 °C erhitzt, so geht die je Eisenatom chemisorbierte Kohlenmonoxydmenge auf die Hälfte zurück, was anzeigt, daß die Eisenoberfläche zu dichter gepackten Kristallflächen gesintert ist. An der mit 3 % Tonerde dotierten Probe wurde vor und nach

[17a] J. Stabenow, BASF, persönliche Mitteilung 1964.

[18] R. Westrik u. P. Zwietering, Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch., Ser. B, 56, 492 (1953).

Erhitzen auf 600 °C etwa die gleiche Menge Kohlenmonoxyd chemisorbiert. Mit steigendem Tonerdegehalt wächst die Unempfindlichkeit gegenüber Schwefel und Chlor [18a].

b) Fe-Al₂O₃-K₂O-Katalysatoren

Bei der Katalysatorherstellung nach dem Schmelzverfahren werden kleine Mengen einer Kaliumverbindung zugegeben. Dadurch wird die katalytische Wirksamkeit erhöht, allerdings nur bei Katalysatoren, die schwer reduzierbare Oxyde von Metallen der III. und IV. Hauptgruppe enthalten. Bei reinem Eisen verringert Kaliumoxyd die katalytische Aktivität. In Katalysatoren, die Tonerde enthalten, ist die Aktivitätsänderung von der Menge des zugegebenen Kaliumoxyds abhängig (siehe Abb. 1). Die Promotorwirkung steht –

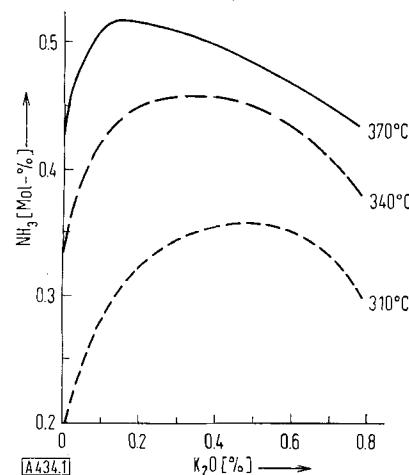


Abb. 1. Einfluß der Kaliumzuschläge auf die Ammoniakausbeute an einem mit 2,5 % Al₂O₃ verstärkten Fe-Al₂O₃-K₂O-Katalysator nach Reduktion bei 480 °C.

anders als bei einfach aktivierten Kontakten – in keinem Zusammenhang mit der Gesamtoberfläche oder der freien Eisenoberfläche. Beide Größen nehmen, wie Abbildung 2 erkennen läßt, mit steigendem Kaliumzuschlag

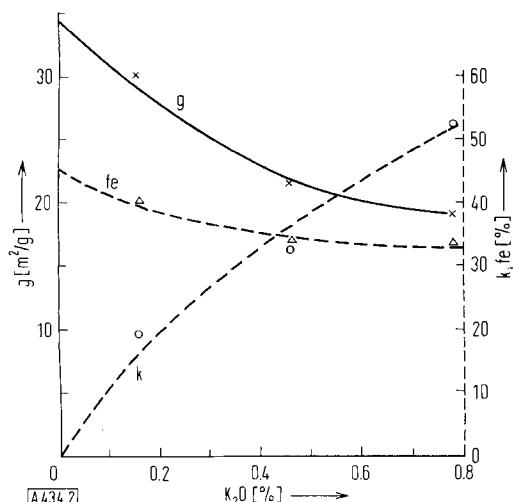


Abb. 2. Einfluß der Kaliumzuschläge auf die Gesamtoberfläche (g), die prozentuale „freie Kalium“ (k) und Eisenoberfläche (fe) an Fe-Al₂O₃-K₂O-Katalysatoren.

[18a] Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Ammoniak-Laboratorium der BASF.

ab. Lediglich die Konzentration des Kaliums in der Oberfläche wächst mit dem Kaliumgehalt. Auch dieser steht in keiner direkten Beziehung zur katalytischen Wirksamkeit, denn bei Oberflächenkonzentrationen des Kaliums über 30 %, die einem Kaliumoxydgehalt von 0,78 % entsprechen, nimmt die Aktivität wieder ab.

Der Befund, daß die kaliumhaltigen Proben kleinere innere Oberflächen aufweisen als die kaliumfreien, deutet darauf hin, daß Kalium die Rekristallisation der Eisenkristallite fördert. Dieser Einfluß des Kaliums ist insbesondere in Anwesenheit von Sauerstoff-Verbindungen im reduzierenden Gas oder im zur Synthese verwendeten Gas merklich. In Tabelle 1 sind für Katalysatoren mit steigendem Kaliumgehalt die Ammoniakausbauten bei 370 °C und die Gesamtoberflächen angegeben, und zwar für den Zustand unmittelbar nach der

Tabelle 1. Sinterbeständigkeit verschiedener vorbehandelter kaliumhaltiger Katalysatoren mit 2,2 % Al₂O₃ (vgl. Text).

K ₂ O gesamt [%]	Gesamtoberfläche [m ² /g]			NH ₃ -Ausb. bei 370 °C [%]			K ₂ O in der Oberfläche [%]
	I	II	III	I	II	III	
0,18	30,1	22,3	20,5	0,518	0,510	0,456	19,3
0,46	(21,6)	18,9	15,3	0,486	0,425	0,401	32,3
0,78	19,2	18,1	14,6	0,433	0,361	0,336	52,3

Reduktion (I), nach Alterung im extrem reinen Gas bei 600 °C (II) sowie nach Alterung bei 600 °C im sauerstoffhaltigen Gas (III). Man erkennt neben der beschleunigenden Wirkung kleiner Sauerstoffmengen auf den Oberflächenschwund die größere Unbeständigkeit der kaliumreichen Katalysatoren gegen Überhitzung.

Auch die Porenstruktur wird in einer für Rekristallisationsvorgänge typischen Art verändert. Abbildung 3 gibt die Porenverteilungskurven für eine kaliumfreie, eine kaliumarme und eine kaliumreiche Probe nach thermischer Behandlung bei 600 °C wieder.

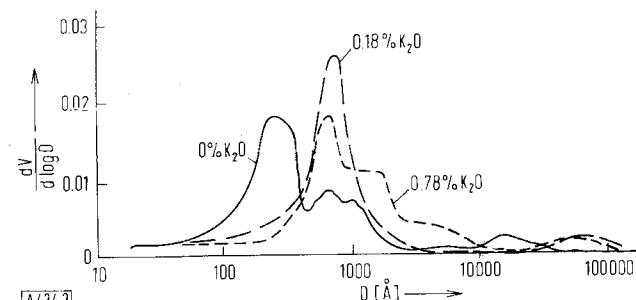


Abb. 3. Einfluß der Kaliumzuschläge auf die Porenverteilung in Fe-Al₂O₃-K₂O-Katalysatoren. Abszisse: Poredurchmesser D [Å]. Ordinate: $\frac{dV}{d \log D}$, Verteilung der Porenvolumina V für unterschiedliche Poredurchmesser D.

Durch den Kaliumzuschlag verschwinden die feinen Poren von 100 bis 400 Å des kaliumfreien Katalysators. Statt dessen entstehen größere Poren von 400 bis 1600 Å. Der mittlere Poredurchmesser, bestimmt aus der inneren (Gesamt-)Oberfläche O [13] und dem Porenvolume V_p [*] der Proben, ist unter Annahme

[*] V_p ergibt sich aus der wahren und der scheinbaren Dichte der Katalysatoren. Die wahre Dichte wurde gaspyknometrisch mit Helium, die scheinbare flüssigkeitspyknometrisch mit Quecksilber bestimmt.

zylindrischer Proben nach $D = 4 V_p/O$ für den kaliumfreien 284 Å, für den kaliumarmen 364 Å und für den kaliumreichen Kontakt 484 Å. Das Gesamtporenvolumen beträgt bei allen Kontakten 0,15 cm³/g; es bleibt praktisch unverändert.

Da das Kalium einerseits als Promotor die katalytische Aktivität erhöht, andererseits als Rekristallisationsbeschleuniger die freie Eisenoberfläche vermindert, läßt sich verstehen, daß die Ammoniakbildung bei einem bestimmten Kaliumgehalt ein Maximum hat.

Der optimale Kaliumzuschlag ist jedoch von Katalysatortyp zu Katalysatortyp und je nach Herstellungsbedingungen verschieden. Letzten Endes werden die Eigenschaften des kalium-aktivierten Katalysators nicht nur von der Menge des Aktivators, sondern auch von dessen Verteilung in der Oberfläche bestimmt. Der enge

der mikroskopisch sichtbaren Sekundärpartikel und der elektronenmikroskopisch erkennbaren Primärpartikel vor. Es verursacht zum Teil die Ätzstruktur. Das „wasserunlösliche Kalium“ bildet wahrscheinlich als Aluminat oder Ferrit mit dem Magnetit eine feste Lösung ohne Mischkristallbildung [20]. Es ist daher im Innern der Partikel relativ gut verteilt. Bei der Reduktion scheidet es sich als Aluminat fein verteilt an der Oberfläche der Eisenkristallite aus [21]. Wie Tabelle 2, Spalte 2 zeigt, ist der Anteil des wasserunlöslichen Kaliums in den langsam abgekühlten Proben, die homogener Struktur besitzen, größer.

Nach Tabelle 2 haben diese Proben nach Reduktion eine höhere Kaliumkonzentration in der Oberfläche und eine größere freie Eisenoberfläche als die Proben mit geringerem Anteil an wasserunlöslichem Kalium. Bei

Tabelle 2. Analyse verschieden rasch abgekühlter Fe₂O₃—Al₂O₃—K₂O-Schmelzen (Al₂O₃ = 2,8 %) sowie Oberflächeneigenschaften der reduzierten Proben.

Relat. Abkühlungsgeschw.	K ₂ O unlöslich [%]	K ₂ O gesamt [%]	Gesamtoberfläche [m ² /g]	Freie Eisenoberfläche [m ² /g]	K ₂ O-Bedeckung in % d. Gesamtoberfläche	NH ₃ -Ausb. [%] bei 370 °C
2,86	0,18	0,54	16,25	3,75	21,4	0,46
2,50	0,20	0,66	16,7	3,75	21,9	0,475
1,67	0,31	0,53	17,4	4,58	24,7	0,496
1,25	0,29	0,56	20,7	4,91	24,5	0,506
1,00	0,28	0,51	19,35	5,48	27,3	0,514

Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften des reduzierten Katalysators und der Verteilung des Kaliums in der unreduzierten Schmelzprobe wird aus folgendem Versuch ersichtlich:

Die Schmelze eines mit 2,5 % Tonerde und 0,5 % Kaliumoxyd verstärkten Magnetits wurde in Rohren unterschiedlichen Durchmessers verschieden rasch abgekühlt. Die langsamer abgekühlte Probe (Abb. 4a) zeigt eine homogenere Struktur als die rascher erstarrten

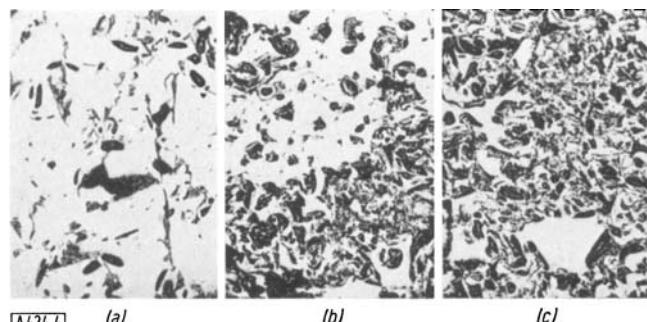


Abb. 4. Schliffbilder (1:100) verschieden rasch erstarrter Fe—Al₂O₃—K₂O-Katalysator-Schmelzen nach Anätzen mit verdünnter HCl. (a), (b) und (c): Relative Abkühlungsgeschwindigkeiten 1,95:1,67:2,86.

Proben (Abb. 4b und 4c). Da an den dunklen Stellen lediglich das Kalium herausgelöst wurde, geben die Schliffbilder einen ersten Hinweis auf die Verteilung des Kaliums.

Einen weiteren Hinweis gibt die Menge des Kaliums, die sich mit Wasser extrahieren läßt. Das „wasserlösliche Kalium“ [19] liegt als eigene Phase an den Grenzen

sehr langsamer Abkühlung der Schmelze nehmen die katalytische Wirksamkeit und der Anteil des unlöslichen Kaliums wieder ab [22].

Kalium verändert auch die Resistenz der Katalysatoren gegen Katalysatorgifte. Es ist früher von uns gezeigt worden, daß kaliumhaltige Katalysatoren pro Oberflächeneinheit mehr Schwefelwasserstoff adsorbieren und bei gleicher Bedeckung der Oberfläche mit Schwefel weniger vergiftet werden als nur mit Tonerde aktivierte Proben [9]. Hingegen erhöht Kalium die Empfindlichkeit gegen gasförmige Sauerstoff-Verbindungen [18a].

c) Fe—Al₂O₃—K₂O—CaO(MgO)-Katalysatoren

Mit Calcium oder Magnesium einfach aktivierte Katalysatoren weisen kleinere Gesamtoberflächen und schlechtere katalytische Wirksamkeit auf als mit Tonerde aktivierte Proben (CaO < MgO < Al₂O₃).

Jedoch haben Erdalkalioxyde in Kombination mit Tonerde und Kaliumoxyd technische Bedeutung erlangt. Drei Katalysatoren mit gleichbleibendem Gehalt an Tonerde und Kaliumoxyd, aber mit steigenden Mengen Calciumoxyd wurden nach Reduktion bei 500 °C in sauerstoffhaltigem Synthesegas bei 600 °C gealtert. In Tabelle 3 sind die Gesamtoberflächen nach der Alterung und die Ammoniakausbeuten vor und nach der Alterung angegeben. Man sieht an den Ammoniakausbeuten und den Oberflächen, daß die Probe mit dem höch-

[20] R. W. G. Wykoff u. E. D. Crittenden, J. Amer. chem. Soc. 47, 2866 (1925).

[21] P. H. Emmett u. S. Brunauer, J. Amer. chem. Soc. 59, 310 (1937).

[22] H. Uchida u. N. Todo, Bull. chem. Soc. Japan 29, 20 (1956).

[19] R. Brill: Structure and Properties of Solid Surface. The University of Chicago Press, Chicago 1953, S. 437.

Tabelle 3. Sinterbeständigkeit calciumhaltiger Katalysatoren ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,2\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,42\text{--}0,5\%$).

CaO [%]	Gesamtoberfläche nach d. Alterung [m ² /g]	NH ₃ -Ausb. [%] bei 370 °C	
		vor Alterung	nach Alterung
0,14	11,7	0,506	0,410
0,53	13,9	0,492	0,460
1,95	16,0	0,505	0,484

sten Calciumgehalt durch die thermische Behandlung am wenigsten geschädigt wurde. Calciumhaltige Katalysatoren sind auch weniger empfindlich gegen irreversible Katalysatorgifte wie Schwefelwasserstoff oder Chlorverbindungen [18a].

Magnesium hatte in Katalysatoren, die mit Tonerde und Kalium aktiviert waren, nicht die Wirkung des Calciums. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil Magnesium in Abwesenheit anderer Aktivatoren eine feindisperse Struktur des Eisens besser stabilisiert als Calcium. Ersetzt man hingegen in einem mit 2,5 % Tonerde, 0,5 % Kaliumoxyd und 2,0 % Calciumoxyd aktivierten Katalysator das Calcium teilweise durch Magnesium, so wird die Aktivität erhöht. Die Ammoniakausbeute erreicht ein Maximum, wenn das Calcium etwa zur Hälfte durch Magnesium ersetzt wird. Diese „gegenseitige Verstärkung“ von Calcium und Magnesium zeigt Abbildung 5.

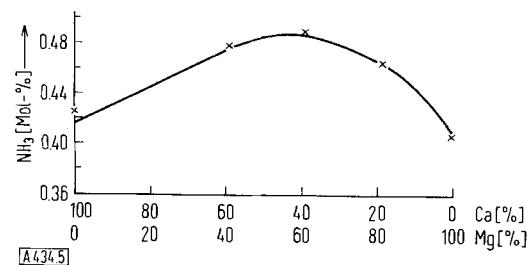


Abb. 5. Einfluß des Calcium/Magnesium-Verhältnisses auf die katalytische Aktivität von $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}(\text{MgO})$ -Katalysatoren bei 370 °C.

d) $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ -Katalysatoren

Katalysatoren, die Kieselsäure in Kombination mit den herkömmlichen Aktivatoren Tonerde, Kalium- und Calciumoxyd enthalten, haben in jüngster Zeit gewisse technische Bedeutung erlangt. Auch der technische $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}$ -Katalysator enthält etwa 0,5 % Kieselsäure als Verunreinigung.

Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt mit steigendem Kieselsäuregehalt der wasserlösliche Anteil des Kaliums im nicht-reduzierten Katalysator ab. Offenbar wird das Kalium durch die Kieselsäure im Innern der Sekundärteilchen, wahrscheinlich als Alkali-erdalkalischilcat, besser verteilt. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Eigenschaften der kieselsäurehaltigen Katalysatoren nach der Reduktion. Die Gesamtoberfläche nimmt mit steigendem Kieselsäuregehalt zu (Spalte 5). Die prozentuale Bedeckung der Oberfläche mit „freiem Kalium“ nimmt ab (Spalte 4). Die katalytische Wirksamkeit geht durch ein Maximum (Spalte 6).

Tabelle 4. Analyse unreduzierter SiO_2 -haltiger Katalysatoren ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6\%$; $\text{CaO} = 1,2\%$; $\text{MgO} = 1,5\%$) sowie Oberflächeneigenschaften der reduzierten Proben.

K_2O gesamt [%]	K_2O wasser- löslich [%]	SiO_2 [%]	$\text{K}_2\text{O}(+\text{CaO})$ - Bedeckung d. Gesamtober- fläche in %	Gesamt- ober- fläche [m ² /g]	NH ₃ -Ausb. [%] bei 340 °C
0,74	0,32	0,35	41	21,3	0,320
0,69	0,17	0,55	27	23,3	0,395
0,99	0,03	2,23	17	29,7	0,374
0,83	0,03	2,72	9	30,9	0,344

Eine bessere Verteilung des Kaliums, der Tonerde und der Kieselsäure während der Reduktion stabilisiert also eine oberflächenreichere Struktur des reduzierten Eisens. Die katalytische Wirksamkeit ist jedoch nicht nur von der Gesamtoberfläche abhängig, sondern wahrscheinlich auch von der Konzentration des freien Kaliums an der Oberfläche, die durch die Kieselsäure stark verringert wird. Diese zunächst etwas hypothetische Annahme wird durch folgende Versuche erhärtet:

Drei Katalysator-Reihen mit 0, 2,2 und 4,2 % Kieselsäure wurden hergestellt. Innerhalb jeder Reihe wurde der Kaliumgehalt über einen größeren Bereich variiert. Im oberen Teil der Abbildung 6 ist die Ammoniakausbeute bei 370 °C gegen die Gewichtsprozente Kaliumoxyd in den nichtreduzierten Proben aufgetragen. Wie bei dem einfacheren Katalysatortyp $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ erreicht die katalytische Wirksamkeit bei einem bestimmten Kaliumgehalt, der offensichtlich mit der Kieselsäuremenge steigt, ein Maximum. Während man beim kieselsäurefreien Katalysator etwa 0,4 % Kaliumoxyd braucht, sind bei Zuschlügen von 4,2 % Kieselsäure 2 % Kaliumoxyd erforderlich, um maximalen Umsatz zu erzielen. Der

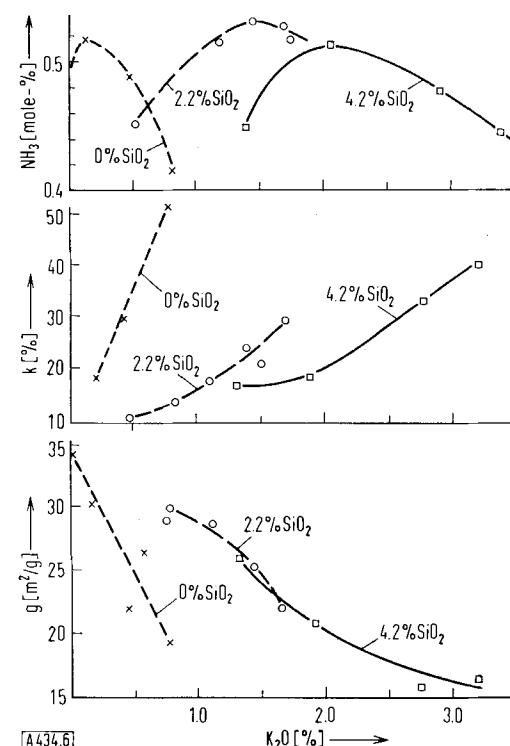


Abb. 6. Einfluß der Kaliumzuschläge auf die katalytische Aktivität, die prozentuale freie Kaliumoberfläche (k) und die Gesamtoberfläche (g) bei dem Katalysatortyp $\text{Fe}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}(\text{MgO})-\text{SiO}_2$ mit verschiedenen SiO_2 -Gehalten.

untere Teil der Abbildung 6 zeigt, daß die Gesamtoberflächen (g) innerhalb jeder Reihe mit konstantem Kiesel-säuregehalt bei steigendem Kaliumzuschlag abnehmen, während die Kaliumkonzentration in der Oberfläche zunimmt (Abb. 6, Mitte).

In Abbildung 7 sind die Ammoniakausbeuten nicht in Abhängigkeit von der Kaliummenge im nichtreduzierten Kontakt aufgetragen, sondern in Abhängigkeit vom prozentualen Anteil des Kaliums an der Oberfläche der reduzierten Proben. Jetzt ist offensichtlich eine Korrelation der katalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Katalysator-Reihen der Abbildung 6 möglich. Abbildung 7 zeigt, daß die besten Katalysatoren durchweg in der Oberfläche eine Kaliumkonzentration von 25 bis 30% aufweisen, ziemlich unabhängig von der Absolutmenge an Kieselsäure und Kaliumoxyd.

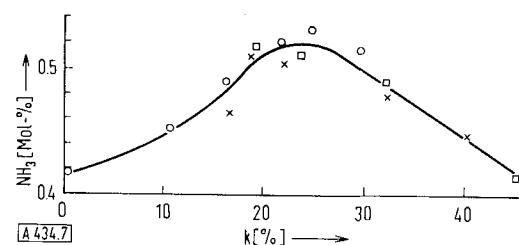


Abb. 7. Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Anteil der prozentualen freien Kaliumoberfläche (k) an der Gesamtoberfläche („Oberflächenkonzentration an freiem Kalium“) für den Katalysatortyp Fe-Al₂O₃-K₂O-CaO(MgO)-SiO₂. (□: 0 Gew.-% SiO₂; ○: 2,2 Gew.-% SiO₂; x: 4,2 Gew.-% SiO₂.)

3. Diskussion

Die als Aktivatoren dem Magnetit zugeschlagenen Metalloxyde lassen sich nach ihrem Einfluß auf die Oberflächenstruktur und die katalytische Wirksamkeit des reduzierten Ammoniak-Katalysators in Gruppen zusammenfassen:

Saure und amphotere Oxyde wie Aluminiumoxyd und Kieselsäure stabilisieren während der Reduktion und des Betriebes eine feinporöse, oberflächenreiche Struktur des Eisens und verhindern das Sintern katalytisch besonders wirksamer energiereicher oder für die Adsorption geometrisch günstiger Kristallflächen. Die Unterschiede in der Wirksamkeit der Oxyde hängen zum Teil von ihrer Löslichkeit und Verteilung im Magnetit ab. Die bevorzugte Rolle des Aluminiums in technischen Ammoniak-Katalysatoren ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß die relativ kleinen dreiwertigen Aluminium-Ionen die dreiwertigen Eisen-Ionen im Magnetitgitter leicht substituieren oder leere Zwischengitterplätze besetzen können, ohne die Kristallstruktur zu ändern [3].

Einen gewissen stabilisierenden Effekt haben auch die Erdalkalioxyde, vor allem in Kombination mit sauren oder amphoteren Oxyden. Die zweiwertigen Erdalkali-Ionen können die zweiwertigen Eisen-Ionen im Magnetitgitter substituieren, das kleinere Magnesium-Ion leichter als das Calcium-Ion. So erklärt sich vielleicht die bessere Stabilisatorwirkung von Magnesium gegenüber Calcium in Abwesenheit anderer Promotoren mit der besseren Verteilungsmöglichkeit des Magnesiums im Magnetit.

Die gegenseitige Verstärkung von Calcium und Aluminium oder von Calcium und Magnesium kann mit dem von Nielsen [4] beschriebenen Effekt zusammenhängen, daß der Einstieg größerer Kationen in das Magnetitgitter durch bereits gelöste kleinere Ionen erleichtert wird. Dieses Bild ist sicherlich noch zu unvollständig, um alle Unterschiede in der stabilisierenden Wirkung zu erklären, zum Beispiel von Aluminium und Magnesium. Magnesium hemmt die Rekristallisation weniger als Aluminium, obwohl es ohne Schwierigkeiten in das Magnetitgitter eintreten kann. Derartige Unterschiede sind vielleicht auf der Basis einer von Kummer [*] angedeuteten Theorie der Rekristallisation zu verstehen.

Untersuchungen an Wolfram und Nickel mit dem Feld-emissionsmikroskop machen wahrscheinlich, daß sich die Oberflächenschicht des Ammoniak-Katalysators während der Synthese als Folge der Chemisorption und Desorption dauernd umgruppiert. Dabei haben gewisse Kristallflächen die Tendenz, stärker zu wachsen als andere, und kleinere Kristallite suchen zu größeren zusammenzuwachsen. Es ist klar, daß das Zusammenwachsen der Kristallite an den Grenzflächen durch eine Barriere von Promotoren gehindert werden kann. Dabei wird die Wirksamkeit um so größer sein, je geringer die Durchlässigkeit der Barriere ist, d. h. je kleiner der Diffusionskoeffizient der Eisenatome oder Eisen-Ionen in dem Gitter der promotierenden Oxyde ist, was sowohl von deren Kristallstruktur als auch dem Fehlordnungsgrad abhängt. In Gegenwart von Spuren gasförmiger Sauerstoff-Verbindungen bilden sich beispielsweise nach unseren Untersuchungen bei einfach mit Tonerde verstärkten Katalysatoren wahrscheinlich Mischspinelle zwischen Magnetit oder γ -Tonerde und dem Eisen-Tonerde-Spinell. Dieser ist für die Diffusion von Eisen-Ionen wahrscheinlich durchlässiger als der reine γ -Tonerde-Spinell, der in sauerstoff-freiem Synthesegas vermutlich die Barriere bildet. Damit wird die beschleunigende Wirkung von Sauerstoff-Verbindungen auf die Rekristallisation verständlich.

Eine ganz andere Wirkung haben die Alkalioxyde. Diese beschleunigen eher die Rekristallisation als daß sie diese hemmen. Andererseits erhöhen sie die auf die Einheit der Gesamtoberfläche bezogene Ammoniakproduktion, insbesondere bei höheren Drücken. Zwischen den mit sauren oder amphoteren Oxyden einfach aktivierten und den kaliumhaltigen Katalysatoren existieren daneben grundsätzliche Unterschiede in der Kinetik der Ammoniakzersetzung und -synthese, der Geschwindigkeit des Wasserstoff-Deuterium-Austauschs oder der Adsorptionskapazität für Stickstoff und Wasserstoff. Eine Zusammenstellung der verschiedenen Effekte durch Frankenburg [2] haben wir in Tabelle 5 an Hand neuerer Arbeiten erweitert.

Frankenburg vertritt die Ansicht, daß die mit Metall-oxyden wie Aluminiumoxyd stabilisierte Oberfläche der reduzierten Katalysatoren aus metallischen Eisenatomen besteht, die mit schwach sauren oxydischen Zentren innig gemischt sind. Die Protonen-Acidität kann auf der Adsorption von Wasser beruhen, das in Spuren immer im Synthesegas vorhanden ist. Mit dieser Vorstellung in Einklang steht sowohl die größere Kapazität der einfach verstärkten Katalysatoren für die Chemisorption von Wasserstoff bei -195°C als auch die Fähigkeit der al-

[*] Zitiert von A. Nielsen [4].

kalifreien Katalysatoren, den Wasserstoff-Deuterium-Austausch bei dieser Temperatur zu katalysieren, wenn man diese Eigenschaften – ähnlich wie bei Crack-Katalysatoren – auf saure Zentren zurückführt. Als Argument für den sauren Charakter der alkalifreien Katalysatoren kann weiter die Bildung beständiger NH⁻ und

genannten Effekte, wodurch ein neuer Katalysatortyp entsteht. Dies liefert die einfachste Erklärung dafür, daß die katalytische Wirksamkeit kaliumhaltiger Katalysatoren nicht mit der analytischen Gesamtmenge an Kaliumoxyd in Zusammenhang steht, sondern an die Basizität der Oberfläche des reduzierten Katalysators

Tabelle 5. Vergleich mit Al₂O₃ einfach aktivierter und kaliumverstärkter Katalysatoren.

Eigenschaften d. Katalysators	Mit Al ₂ O ₃ einfach aktiviert	Kaliumverstärkt	Lit.
Wasserstoff-Chemisorption bei -195 °C	vorhanden	extrem klein	[2]
Geschwindigkeit d. H ₂ /D ₂ -Austauschs bei -195 °C	Halbwertszeit 0,06 sec	Halbwertszeit 6000 sec	[2]
Einfluß von voradsorbiertem N ₂ auf d. H ₂ -Chemisorption bei -195 °C	Zunahme d. Chemisorption zeigt d. Bildung von NH- u. NH ₂ -Gruppen in d. Adsorptionsschicht	Abnahme d. Chemisorption	[2]
Kinetik d. Ammoniakzersetzung	Zwischen 400 und 420 °C anomale Kinetik: Reaktionsgeschwindigkeit sinkt mit pNH ₃ u. steigt mit pH ₂	Reaktionsgeschwindigkeit steigt im ganzen Temp. Bereich einheitlich mit pNH ₃ u. sinkt mit pH ₂	[2]
Kinetik d. Ammoniaksynthese	gehört einer Kinetik, d. unter d. Annahme abgeleitet ist, daß d. Oberfläche mit NH-Radikalen bedeckt ist und die N ₂ -Adsorption d. geschwindigkeitsbest. Schritt ist [*]	gehört d. Temkin-Kinetik, d. unter d. Annahme abgeleitet ist, daß d. Oberfläche vorzugsweise mit adsorbierten Stickstoffatomen bedeckt und die N ₂ -Chemisorption geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei partieller Vergiftung mit O ₂ ist d. Kinetik wie bei kaliumfreien Katalysatoren [*]	[5, 6, 12a, 12b]
Adsorption von H ₂ S bei 400–500 °C	der kalium-aktivierte Katalysator adsorbiert pro Oberflächeneinheit mehr Schwefel als d. nur mit Tonerde aktivierte Katalysator		[9]
Spezifische katalytische Aktivität	die spezifische Aktivität d. kalium-aktivierten Katalysatoren ist besonders bei höheren Drücken größer als die d. einfach mit Tonerde aktivierten Katalysatoren		[3]

[*] In verschiedenen Arbeiten wird die Ansicht vertreten, daß ein der N₂-Adsorption folgender Schritt geschwindigkeitsbestimmend sei [12c, 12d]. Möglicherweise gibt es einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nicht [23].

NH₂-Radikale auf der Katalysatoroberfläche während der Ammoniakzersetzung und -synthese gelten, vergleichbar den vergiftenden Stickstoffbasen an sauren Crack-Katalysatoren. Die geringere Adsorptionskapazität der einfach verstärkten Eisen-Tonerde-Katalysatoren für Schwefelwasserstoff weist in die gleiche Richtung.

Durch Neutralisation der Oberfläche mit Alkali oder den stärker basischen Erdalkalioxyden verschwinden die

gebunden ist. So läßt sich auch die Promotorwirkung des Kaliums von einem mehr chemischen Gesichtspunkt aus verstehen, insoweit, als Kalium die Hemmung der Ammoniaksynthese an kaliumfreien Katalysatoren durch adsorbierte NH⁻, NH₂- und NH₃-Teilchen beseitigt, indem es die Weiterreaktion der Radikale oder die Desorption des Ammoniaks beschleunigt.

Ein eingegangen am 19. November 1964 [A 434]

[23] M. Boudart, Chem. Engng. Progr. 58, 73 (1962).