



CH 683918 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 683918 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 07 C** 205/06
B 01 J 29/18

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 3554/91

⑦③ Inhaber:
CU Chemie Uetikon AG, Uetikon am See

㉔ Anmeldungsdatum: 04.12.1991

⑦② Erfinder:
Bertea, Leopoldo, Zürich
Kouwenhoven, Herman W., Herrliberg
Prins, Roel, Zürich

㉔ Patent erteilt: 15.06.1994

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1994

⑦④ Vertreter:
Dipl.-Ing. ETH H. R. Werffeli, Zollikerberg

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol.**

⑤⑦ Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol mittels einer Gasphasennitrierung mit Salpetersäure von Benzol, wobei Katalysatoren basierend auf Mordenit eingesetzt werden, die durch die Anwendung von gezielten Aktivierungsmethoden eine optimale Zusammensetzung zeigen.



CH 683918 A5

Beschreibung

Verfahren zur Gasphasennitrierung von Aromaten, in denen NO_2 oder andere Stickoxide als Nitriermittel angewandt werden, sind schon mehrfach in der einschlägigen Literatur beschrieben worden. Eine Übersicht in US Pat. 4 754 083 zeigt, dass die Anwendung einer grossen Anzahl von unterschiedlichen Materialien als Katalysatoren für die Gasphasennitrierung von Aromaten mit Stickoxyden beansprucht wurde. Zeolithe und andere kristalline und amorphe Aluminosilikate werden in dieser Übersicht besonders häufig als Katalysatoren erwähnt.

In US-Pat. 4 754 083 werden Molekularsiebe, Montmorillonit und mittels sog. Pfeilern ausgeweiteter Bentonit im Allgemeinen als Katalysatoren für die Gasphasennitrierung von substituierten Aromaten, welche eine meta-dirigierende Gruppe wie $-\text{NO}_2$ enthalten, beansprucht. Eine grosse Anzahl von unterschiedlichen Zeolithen, unter andern Zeolon 900H, H-Y, H-Beta, H-ZSM5, Na-X, H-Ferrierit und H-Eriomit werden im US-Pat. 4 754 083 als Katalysatoren für die Gasphasennitrierung von Nitrobenzol angewandt. In der Beschreibung im US-Pat. 4 754 083 der durchgeführten Experimente wird die Anwendung von zwei verschiedenen Reaktoren erwähnt. Ergebnisse über Umsatz, gemessen in beiden Reaktortypen nach eins bis zwei Stunden Reaktionsdauer, werden beschrieben. Diese Daten sind somit nicht ausreichend, um Aussagen über die Langzeitstabilität der Katalysator-Leistung machen zu können. Die bevorzugten Katalysatoren, basierend auf Zeolith Na-X oder H-Ferrierit, zeigen einen niedrigen Umsatz ($<25\%$) bei einer erhöhten Selektivität für p-Dinitrobenzol. In der EPA 343 048 wird ein Gasphasenverfahren zur Herstellung von Nitrobenzol mit Salpetersäure vorgeschlagen, in der Katalysatoren basierend auf sauren Schichtsilikaten oder sauren oxidischen Materialien angewandt werden, die Oxide aus der Gruppe IVA des periodischen Systems zusammen mit Wolframtrioxid, Molybdäntrioxid oder Zinkoxid umfassen. Stabilität, Aktivität und Selektivität der in der EPA 343 048 erwähnten bevorzugten Katalysatoren sollen höher sein als bei den früher beschriebenen Katalysatoren.

Die Anwendung von auf H-Mordenit basierenden Katalysatoren in der Gasphasennitrierung von Aromaten mittels NO_2 , N_2O_4 , oder N_2O_3 , vorzugsweise mit NO_2 , wird in einer Reihe von Patenten, die u.a. EP 53 053; EP 78 247; EP 92 372 und US-Patent 4 107 220 umfasst, beschrieben. Auf H-Mordenit basierende Katalysatoren, die in diesen Patenten erwähnt werden, sind Handelsprodukte und wurden durch die Norton Cy als Zeolon-xxxH (z.B. Zeolon 200H oder Zeolon 900H) vermarktet. Ausser einer Vorbehandlung mit dem bevorzugten Nitriermittel bei Reaktionsbedingungen wird dort keine weitere spezifische Vorbehandlung als wichtig für die Katalysatorleistung angesehen. In der DE-OS 2 826 433 und im US-Patent 4 418 230, beide von J. M. Bakke und J. Liaskar, wird Zeolon 200H als Katalysator für die Gasphasennitrierung von Toluol mit Salpetersäure angewandt. Auch in diesen Patenten wird keine weitere Vorbehandlung des Zeolithen als wichtig für die Katalysatorleistung genannt. Die Versuche wurden bei Normaldruck und 473K und einem Molverhältnis von Aromat und Salpetersäure von etwa 1,4 durchgeführt. Daten über die Stabilität der Katalysatorleistung werden nicht gegeben. Die Leistung von dem auf Mordenit basierenden Katalysator ist niedrig im Vergleich mit der eines auf Montmorillonit basierenden Katalysators, und die meisten Daten beziehen sich auf Katalysatoren auf Basis Montmorillonit.

Mordenit ist ein Molekularsieb, der als Mineral in der Erdkruste vorkommt und auch synthetisch hergestellt werden kann. Die allgemeine Zusammensetzung von Mordeniten ist $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, die Struktur von Mordenit wird beschrieben im «Atlas of Zeolitic Structure Types» von W.M.

Meier und D.H. Olson, zweite Ausgabe, im Auftrag von der «International Zeolite Association» in 1987 vom Verlag Butterworth herausgegeben. Die negative elektrische Ladung des Mordenit Gitters, verursacht durch die Substitution von Silizium- durch Aluminium-Atome, wird durch die austauschbaren Natriumionen ausgeglichen. In vielen Anwendungen der Katalyse werden saure Zeolithe, öfters als H-Zeolithe bezeichnet, benützt, die mittels Ionenaustausch-Verfahren hergestellt werden. H-Mordenit wird entweder direkt durch Ionenaustausch mit Säuren oder indirekt durch eine Kalzinierung von Ammonium-Mordenit hergestellt. Die Methode zur Herstellung des H-Mordenits übt öfters einen entscheidenden Einfluss aus auf die Katalysatorleistung des gebildeten Materials in einer katalytischen Reaktion. Diese Beeinflussung wird zum Beispiel in der Anwendung von auf Mordenit basierenden Katalysatoren in der Alkylierung von Biaromaten im US-Patent 4 891 448 sowie in der EP-A 317 907, beide von C.S. Lee et al., und in der Anwendung von auf Mordenit basierenden Katalysatoren in der Isomerisierung von Paraffinen in der DE-OS 1 816 822 von H. J. A. van Helden und H.W. Kouwenhoven, deutlich gezeigt. Aus diesen oben erwähnten Veröffentlichungen kann man erschliessen, dass keine eindeutige Methode zur Herstellung von einem optimalen auf H-Mordenit basierenden Katalysator für Anwendungen in unterschiedlichen Reaktionen definiert werden kann, und dass die optimale Herstellungsmethode für jede Anwendung von auf H-Mordenit basierenden Katalysatoren untersuchenswert ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol gemäss Patentanspruch 1.

Zweckmässige Weiterausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 4.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiter Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens nach einem der Ansprüche 5 bis 10.

Die Katalysatoren werden vorteilhafterweise durch Anwendung von Ionenaustauschverfahren und Kal-

zinierungen aus Na-Mordenit hergestellt. Zuzufolge dieses Herstellungsverfahrens werden erstens Natriumionen teilweise oder ganz entfernt und ersetzt durch Protonen, und zweitens werden Aluminiumatome aus deren herkömmlichen Gitterstellen, in der Fachliteratur mit T-Sites angedeutet, entfernt und ersetzt durch Siliziumatome. Das so gebildete Oxo-aluminium Material stellt eine separate Phase neben dem Mordenit dar und kann normalerweise durch Extrahieren mittels Säuren entfernt werden. Es wurde überraschend gefunden dass die Katalysatorleistung des H-Mordeniten in der Gasphasennitrierung von Benzol durch Kalzinierung bei Temperaturen höher als 823 K stark beeinträchtigt und durch eine darauffolgende Säurebehandlung stark verbessert wird.

Die Erfindung wird anschliessend anhand von Ausführungsbeispielen erläutert. Die Katalysatorherstellung wird in den Beispielen 1 bis 5 beschrieben. Die Prüfung der so hergestellten Katalysatoren und von Norton 900H wird in den Beispielen 10 bis 18, und die Prüfung von Vergleichskatalysatoren wird in den Beispielen 6 bis 9 beschrieben.

Herstellung der Katalysatoren

Beispiel 1.

Bei der Herstellung der Katalysatoren wurde handelsüblicher Mordenit, hergestellt von der CU Chemische Fabrik Uetikon, Typ PM-1Na, verwendet. Die analytischen Daten sind in der Tabelle 1 erwähnt. Dieses Material wurde wie folgt aktiviert: 500 g PM-1Na wurden in 5000 ml einer 1M Lösung von Salzsäure aufgeschlämmt und während einer Stunde unter Rühren bei 373 K erhitzt. Die Aufschlammung wurde anschliessend filtriert und mit 5000 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während einer Stunde bei 373 K getrocknete Filterkuchen bildet Probe A. 50 g von Probe A wurden in 500 ml von einer ein molaren wässrigen Ammoniumnitrat Lösung aufgeschlämmt und während einer Stunde unter Rühren bei 373 K geheizt. Die Aufschlammung wurde filtriert und mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde noch einmal in 500 ml einer ein molaren wässrigen Ammoniumnitrat Lösung aufgeschlämmt und während einer Stunde unter Rühren bei 373 K geheizt. Die Aufschlammung wurde filtriert und mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Ein Teil des Filterkuchens wurde während 16 Stunden bei 393 K getrocknet und während drei Stunden bei einer Temperatur von 773 K kalzinieren und bildet Probe B. Ein anderer Teil des Filterkuchens wurde in einem geschlossenen Tiegel während fünf Stunden bei 823 K kalzinieren und bildet Probe C. Ein dritter Teil des Filterkuchens wurde in einem geschlossenen Tiegel während fünf Stunden auf 973 K kalzinieren und bildet Probe D. Die analytischen Daten werden in der Tabelle 1 erwähnt.

Beispiel 2.

200 g von Probe A wurden in 1000 ml einer ein molaren Lösung von Salzsäure aufgeschlämmt und während einer Stunde unter Rühren bei 373 K geheizt. Die Aufschlammung wurde filtriert und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Das Material wurde noch einmal in 1000 ml von einer ein molaren Lösung von Salzsäure aufgeschlämmt und während einer Stunde unter Rühren bei 373 K geheizt. Die Aufschlammung wurde filtriert und und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während 16 Stunden bei 393 K getrocknete Filterkuchen bildet Probe E. Die analytischen Daten sind in der Tabelle 1 erwähnt.

Beispiel 3.

150 g von Probe E wurden während drei Stunden in Luft bei 923 K kalzinieren. Das Produkt bildet Probe F. 120 g von Probe F wurden in 1000 ml sechs molarer Salzsäure aufgeschlämmt und 16 Stunden unter Rühren bei 381 K erhitzt. Die Aufschlammung wurde filtriert und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während 24 Stunden bei 393 K getrocknete Filterkuchen bildet Probe G. Die analytischen Daten sind in der Tabelle 1 erwähnt.

Beispiel 4.

100 g von Probe G wurden während drei Stunden in Luft bei 923 K kalzinieren. Das Produkt bildet Probe H. 50 g von Probe H wurden in 500 ml sechs molarer Salzsäure aufgeschlämmt und 16 Stunden bei 381 K unter Rühren erhitzt. Die Aufschlammung wurde filtriert und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während 24 Stunden bei 393 K getrocknete Filterkuchen bildet Probe J. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 erwähnt.

Beispiel 5.

50 g von Probe E wurden in 500 ml einer sechs molaren Lösung von Salzsäure in Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren während 16 Stunden bei 381 K erhitzt. Die Aufschlammung wurde filtriert und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während 24 Stunden bei 393 K ge-

trocknete Filterkuchen bildet Probe K. 25 g von Probe K wurden in 500 ml sechs molarer Salzsäure aufgeschlämmt und unter Rühren während 16 Stunden bei 381 K erhitzt. Die Aufschlämmung wurde filtriert und dreimal mit 500 ml demineralisiertem Wasser gewaschen. Der während 24 Stunden bei 393 K getrocknete Filterkuchen bildet Probe L. Die analytischen Daten sind in der Tabelle 1 erwähnt.

5

Tabelle 1

Probe	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Oberfläche, m ² /g*		Volumen ml/g*
			Total	Äussere	Mikroporen
900H	10	0,75	460	59	0,17
PM1-Na	12,4	7,16	168	–	–
B	12,5	< 0,01	480	61	0,20
C	12,5	< 0,01	490	60	0,20
D	12,5	< 0,01	495	87	0,19
E	13,2	0,42	495	72	0,20
F	13,2	0,42	510	76	0,20
G	108	< 0,01	486	120	0,17
H	108	< 0,01	502	111	0,18
J	117	< 0,01	485	113	0,18
K	40	< 0,01	509	119	0,18
L	44,2	< 0,01	499	121	0,18

30

* Gemessen mit Ar in einem Micromeritics ASAP 2000M nach Standardverfahren.

Katalysatorprüfung

Nach einem ersten Verfahren wurde die Gasphasennitrierung von Benzol in kontinuierlichen Experimenten während mindestens 3 Stunden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die folgenden Reaktionsbedingungen wurden für den Vergleich der Katalysatoren gewählt:

40

Raumgeschwindigkeit Benzol	: 1 kg/kg(Kat) Stunde
Raumgeschwindigkeit Salpetersäure	: 4 kg/kg(Kat) Stunde
Temperatur	: 443 K
Druck	: atmosph. Druck

45

In den folgenden Versuchen wurde käufliche wässrige 65 Gew.-% Salpetersäure benützt; das angegebene Molverhältnis Benzol/Salpetersäure bezieht sich auf 100% Salpetersäure. Das Trägergas war ein 1:1 Luft/Stickstoff Gemisch.

50

Nach einem zweiten Verfahren wurde die Gasphasennitrierung von Benzol in kontinuierlichen Experimenten während mindestens 20 Stunden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Die folgenden Reaktionsbedingungen wurden für den Vergleich der auf Mordenit basierenden Katalysatoren gewählt:

55

Raumgeschwindigkeit Benzol	: 1 kg/kg(Kat) Stunde
Raumgeschwindigkeit Salpetersäure	: 0.4 kg/kg(Kat) Stunde
Temperatur	: 443 K
Druck	: atmosph. Druck

60

In den folgenden Versuchen wurde käufliche wässrige 65 Gew.-% Salpetersäure benützt; das angegebene Molverhältnis Benzol/Salpetersäure bezieht sich auf 100% Salpetersäure. Das Trägergas war entweder ein 1:1 Luft/Stickstoff Gemisch, oder reiner Stickstoff. Das Volumen Verhältnis Trägergas/Benzol (Dampf) war etwa 1,4. In den Versuchen nach dem zweiten Verfahren waren die Partialdrücke (in mbar) der verschiedenen Komponenten im Eduktstrom : Salpetersäure 138; Benzol 281; Wasser 256; Luft/Stickstoff 385.

65

Die Katalysatoren wurden vor Gebrauch in einer Druckpresse pelletiert und zu einer Körnung von 0.3 07 mm zerkleinert. Sie wurden entweder nach einer Kalzinierung bei einer Temperatur von 773 K und einer anschliessenden Aequilibrierung bei Raumtemperatur in Luft oder aber ohne vorangehende Kalzinierung im Reaktor eingesetzt und dort bei Reaktionstemperatur und Trägergasdurchfluss während mindestens zweier Stunden vorbehandelt. Daraufhin wurde der Katalysator während 30 min bei Reaktionsbedingungen mit Salpetersäuredämpfen vorbehandelt; während dieser Behandlung wurde meistens eine Temperatursteigerung beobachtet. Die optimale Zeitdauer der Behandlung mit Salpetersäuredämpfen hängt natürlich von der eingesetzten Menge Katalysator und von den gewählten Reaktionsbedingungen ab und wird vorzugsweise betrieben, bis der Katalysator mit Salpetersäuredämpfen gesättigt ist. Die hier angegebene Behandlungsdauer von 30 min ist also nur als Beispiel zu betrachten. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurde verdampftes Benzol zugemischt, auch dann wurde meistens ein exothermes Verhalten beobachtet, das durch den zeitlich bedingten Salpetersäure-Überschuss auf dem Katalysator verursacht wurde. Die Reaktionsprodukte wurden nach einer Einlaufperiode von einer Stunde in einer mit Aceton gefüllten Kühlfalle bei 278 K gesammelt, und periodisch mittels GC in Bezug auf die organischen Anteile analysiert. Die unverbrauchte Salpetersäure wurde durch Titration ermittelt. Vergleichsbeispiele 6–9:

Das erste Verfahren zur Katalysatorprüfung laut obiger Beschreibung wurde für folgende Materialien angewandt. Beispiel 6: Glaswolle; Beispiel 7: amorphes Siliziumdioxid; Beispiel 8: Quarz; Beispiel 9: Norton Zeolon 900H. Tabelle 2 enthält die Resultate, die in den unterschiedlichen Prüfungsverfahren erhalten wurden.

Tabelle 2.
Vergleichsbeispiele 6–9.

Beispiel Nr.	Ausbeute bezüglich Benzol in % Zeit, Stunden
6	2 (2)
7	3 (2)
8	12 (2)
9	29 (2)

Beispiele 10–18

Das zweite Verfahren zur Katalysatorprüfung nach obiger Beschreibung wurde für folgende Materialien angewandt. Beispiel 10: Zeolon 900H; Beispiel 11: Probe B; Beispiel 12: Probe C; Beispiel 13: Probe D; Beispiel 14: Probe E; Beispiel 15: Probe F; Beispiel 16: Probe H; Beispiel 17: Probe J; Beispiel 18: Probe L.

Tabelle 3 beinhaltet die Resultate, die in den unterschiedlichen experimentellen Beispielen 10 bis 18 erhalten wurden. Die Selektivität bezüglich Benzol war in all diesen Experimenten besser als 99.9%. Alle Experimente wurden während mindestens 20 Stunden durchgeführt.

Tabelle 3, Beispiele 10–18.

Beispiel	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ausbeute Nitrobenzol bezüglich HNO ₃ (%)*	45/20	69	70	65/36	64	70/63	75	76	69
Umsatz Benzol(%)	23/10	32	34	35/18	33	34/31	34	35	34

* Falls Desaktivierung vorkam, werden zwei Werte genannt, wobei sich der erste auf das Resultat nach zwei Stunden und das zweite sich auf das Resultat nach 20 Stunden bezieht.

Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass Glaswolle und Quarz keine katalytische Aktivität für die Gasphasennitrierung von Benzol mittels verdünnter Salpetersäure aufwiesen. Amorphes Siliziumdioxid und Norton Zeolon 900H zeigten eine mittlere Aktivität und eine niedrige Stabilität. Norton Zeolon 900H, für welches ein SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis von 10 angegeben wird, ist nach den EP 53 053, EP 78 247, EP 92 372 und dem US Patent 4 107 220 als ein bevorzugter Katalysator für die Nitrierung von Aromaten mittels Stickstoffdioxid erwähnt. In der DE-OS 2 826 433 und im US-Patent 4 418 230, beide von J. M. Bakke und J. Liaskar, wird das Zeolon 200H, für welches ein SiO₂/Al₂O₃ Verhältnis von 10 angegeben wird, als Katalysator für die Gasphasennitrierung von Toluol mit Salpetersäure vorgeschlagen. Die Daten in Tabelle 3 zeigen, dass bei der Gasphasennitrierung von Benzol die Leistung von Katalysatoren auf Basis von H-Mordenit stark durch deren Herstellungsmethode beeinflusst wird und dass Norton

900H im Vergleich mit den anderen auf Mordenit basierenden Katalysatoren eine niedrige Aktivität und Stabilität zeigt.

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Nitrobenzol dadurch gekennzeichnet, dass man Benzol bei einer Temperatur zwischen 400 und 523 K mittels wässriger Salpetersäure in der Gasphase nitriert, in Gegenwart von auf H-Mordenit basierenden Katalysatoren, die ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis grösser als 12 besitzen und weniger als 0.5 Gew.-% Na_2O enthalten.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass die Gasphasennitrierung mit wässriger Salpetersäure mit einer Konzentration höher als 50 Gew.-% durchgeführt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis grösser als 40 besitzen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatoren ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis grösser als 100 besitzen.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein weniger als 0.5 Gew.-% Na_2O enthaltender H-Mordenit bei einer Temperatur unterhalb 823 K kalziniert wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein weniger als 0.5 Gew.-% Natriumoxid enthaltender Ammonium-mordenit bei einer Temperatur unterhalb 823 K kalziniert wird.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein H-Mordenit mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis grösser als 12 und einem Na_2O Gehalt von weniger als 0.5 Gew.-% bei einer Temperatur zwischen 823 und 973 K kalziniert und anschliessend mit einer mehr als zweinormalen wässrigen Säure bei einer Temperatur zwischen 350 und 390 K behandelt wird.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Ammonium-mordenit mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis grösser als 12 und einem Na_2O Gehalt von weniger als 0.5 Gew.-% bei einer Temperatur zwischen 823 und 973 K kalziniert und anschliessend mit einer mehr als zweinormalen wässrigen Säure bei einer Temperatur zwischen 350 und 390 K behandelt wird.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Säure Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder ein Gemisch von zweien oder aller dreier dieser Säuren von einer Gesamtnormalität höher als zwei verwendet wird.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Hochtemperaturkalzinierung sowie die Säurebehandlung wiederholt angewandt werden.

40

45

50

55

60

65