

verhältnissen, sonst würde der nach diesem Verfahren erzeugte Schwefel zurzeit nicht konkurrenzfähig gegenüber ausländischem Schwefel sein. Die Möglichkeit, zu konkurrenzfähigen Preisen zu erzeugen, ist jedoch unter normalen Verhältnissen nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Die verhältnismäßig hohen Kosten werden heute dadurch verursacht, daß man nur ein Erzeugnis gewinnt und dabei noch beträchtliche Aufwendungen für Frachten auf Anhydrit und Schwefelcalcium hat. Weiterhin sind die Ausbeuten zum Teil noch schlecht, und der Kohlenverbrauch ist noch ungünstig; aber das Verfahren ist nach dieser Richtung hin stark verbessерungsfähig. Wenn man bei der Schwefelcalciumerzeugung die Anlagen speziell auf Schwefelcalcium konstruiert, so sind sicher die Ausbeuten, die heute kaum 60% übersteigen, wesentlich zu verbessern. Da man heute ca. 4,5 t Schwefelcalcium für 1 t Schwefel braucht, und die Schwefelcalciumherstellungskosten den Hauptteil der Schwefelunkosten ausmachen, so ist klar ersichtlich, daß jede Ausbeuteverbesserung bei der Schwefelcalciumherstellung von kolossalem Vorteil auf die Schwefelkosten sein muß. Versuche nach dieser Richtung hin sind verschiedentlich schon gemacht worden, besonders die Abröstung des Gipses und die Bildung von Ätzkalk zu vermeiden. In den im Betrieb befindlichen Pachtwerken lassen sich entsprechende Änderungen sehr schwer durchführen, auch erscheint es fraglich, ob die Reduktion mit Kohle und von allen Dingen die Beheizung mit Kohlenstaubfeuerung der richtige Weg ist. Versuche, hier Gasfeuerung anzuwenden, oder überhaupt die ganze Reduktion mit Gas durchzuführen, evtl. unter Verwendung von Schachtofen, sind schon lange in Angriff genommen, wurden jedoch durch die außerordentlich ungünstigen wirtschaftlichen Verhältnisse infolge der Revolution stark verzögert, so daß heute einwandfreie Resultate noch nicht vorliegen. Auch steht bei dieser Arbeitsweise beträchtliche Kohlenerspartniss zu erwarten.

Bei Prüfung aller Verhältnisse erscheint es nicht ausgeschlossen, die Ausbeute bei der Reduktion auf 90% hochzudrücken. Die Zersetzung des Schwefelcalciums bringt kaum nennenswerte Verluste. Ein großer Verlust steckt noch in den Abgasen; auch hier sind umfangreiche Versuche zur Verwertung der Abgase vorgenommen worden, und es scheint möglich, nach einem ganz neuen Verfahren den gesamten Schwefel der Abgase in Schwefelsäure überzuführen. Die Schwierigkeit liegt hier auf der apparativen Seite, da es sich um die Verarbeitung von sehr beträchtlichen Mengen dünner Gase handelt, bei der Erzeugung von 20 t Schwefel täglich z. B. um mindestens 7000 cbm Abgase stündlich. Ein weiterer Weg der Verbilligung des Schwefels liegt in der Verwertung der magnesiahaltigen Rückstände; es sind auch hier verschiedene Verfahren im Gange, die gute Aussicht auf Erfolg haben.

Alle diese Momente zusammengefaßt, ergeben die Möglichkeit, den Schwefel zu einem Preise zu erzeugen, der kaum höher als die Kosten des ausländischen Schwefels liegt.

Zur Erreichung dieses Ziels gehören natürlich noch beträchtliche Mittel und eine gewisse Zeit.

Auf einem anderen Wege hat die Badische Anilin- und Soda-fabrik versucht, Schwefel aus Gips zu gewinnen. Der Grundgedanke war meines Wissens der, die aus Gips entwickelte schweflige Säure mit Kohlenoxyd zu Schwefel zu reduzieren. Die beiden Reaktionen sollten in einem Arbeitsgange im Schachtofen zur Durchführung gelangen. Die mit außerordentlich hohen Kosten bei Neckarzimmern errichtete Anlage für eine Erzeugung von 5000 t monatlich hat Schwefel in nennenswerten Mengen nicht geliefert.

Zum Schluß möchte ich noch erwähnen, daß die Aufrollung der Frage der Gewinnung von Schwefel und seinen Verbindungen aus inländischen Rohmaterialien eine große Anzahl von Verfahren gezeigt hat, die allerdings wohl zum großen Teil nur laboratoriumsmäßig ausgeführt worden sind. Ich nenne hier nur einige aus der Literatur, und zwar: das Verfahren der Rhenania zur Gewinnung von Schwefel aus Magnesiumsulfat durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff, das Verfahren von Kiermayer zur Gewinnung von schwefliger Säure aus Magnesiumsulfat durch Eintragung von Kokspulver in geschmolzenes, kieseritisches Hartsalz, die Gewinnung von Schwefelwasserstoff aus Koksofengasen durch Waschen mit Kalkmilch, das die Firma Poetter in Rauxel in einer Versuchsanlage versucht hat, und ein ähnliches Verfahren, das die Zeche Lothringen ausprobiert hat. Bekannt sind ja die Verfahren von Walter Feld und Burkheimer zur gleichzeitigen Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Koksofengas. Den Schwefelwasserstoff in Generatorgas soll die Badische Anilin- und Soda-

fabrik in ihrer Anlage bei Merseburg mit Hilfe einer Kontaktsubstanz als elementaren Schwefel gewinnen. Auch Hochofenschlacke, aus der durch Verblasen mit Luft ein dünnes, schweflige-säurehaltiges Gas erhalten wird, ist wegen der großen zur Verfügung stehenden Mengen hier zu nennen. [A. 204.]

Die katalytische Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure.

Von Prof. Dr. BERNHARD NEUMANN und Dipl.-Ing. HERTA ROSE.

(Mitteilung aus dem Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Breslau.)

(Schluß von S. 48.)

B. Versuche mit oxydischen Kontaktsubstanzen.

Aus der Literaturübersicht ergab sich bereits, daß auch eine Reihe anderer Kontaktsubstanzen die Oxydation des Ammoniaks beschleunigen. Davon sind namentlich Eisenoxyde und Mischungen mit solchen technisch wichtig geworden.

1. Eisenoxyd.

Daß Eisenoxyd die Ammoniakoxydation katalytisch beschleunigt, hatte schon Schönbein und ebenso Liebig beobachtet; die Aufmerksamkeit auf diese Substanz ist später namentlich durch die Patente von Bayer & Co. und die der Bad. Anilin- und Soda-fabrik gelenkt worden. Auch Meneghini und Reinders und Cats haben Eisenoxyd in den Kreis ihrer Versuche gezogen. Das Optimum der Umsetzung mit Eisenoxyden liegt allerdings etwa 200° höher wie bei Verwendung von Platin, es lassen sich aber unter Umständen ebenso gute Ausbeuten erzielen wie mit letzterem. Der Ammoniakgehalt der Mischung, die Strömungsgeschwindigkeit und die Temperatur üben auf die Reaktion auch hier einen Einfluß aus, ähnlich wie bei Platin.

Reinders und Cats haben zunächst eine Anzahl Versuche mit aufgerolltem oxydiertem Eisendrahtnetz (9,5 und 10,2 cm Länge) im Glas- und Porzellanrohr mit armen (2,5—3% NH₃) Gasgemischen gemacht, um sich über die Strömungsgeschwindigkeiten, d. h. die beste Berührungszeit zu informieren. Sucht man aus den verschiedenen Versuchen solche mit ähnlichen Gasgeschwindigkeiten heraus, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

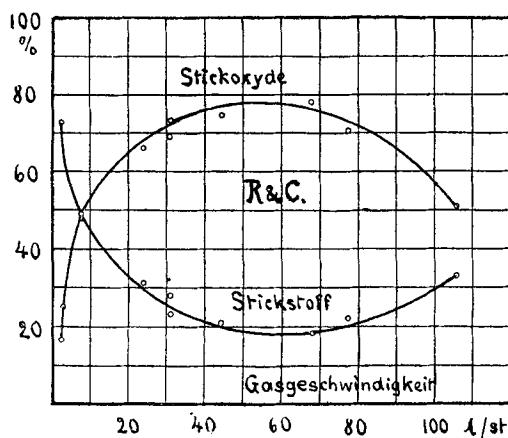
Temperatur	Gasgemisch l/Stdn.	Ausbeute an NO %	Temperatur	Gasgemisch l/Stdn.	Ausbeute an NO %
510°	14,5	33,6	510°	35	23
600°	14,8	65	600°	27	69
700°	12,8	63,6	700°	31	73,8

Die Ausbeuten steigen bei annähernd gleichen Gasgeschwindigkeiten bis zu 700° an, sie sind aber bei größeren Gasgeschwindigkeiten wesentlich besser wie bei kleineren. Dieselben Autoren haben bei 700° die Strömungsgeschwindigkeit noch besonders weitgehend variiert; diese Versuche ergeben (umgerechnet und aus einer anderen Reihe ergänzt) folgendes Bild (vgl. auch Tafel 6):

Temperatur	Gasgeschwindigkeit l/Stdn.	Ausbeute an NO %	Zerfall in Stickstoff %
700°	2	16,7	73,3
700°	2,5	25,4	72,9
700°	7,5	48,8	48,1
700°	24	66,0	30,9
700°	31	68,9	23,1
700°	31	73,8	22,9
700°	44,5	74,9	21,3
700°	68	78,0	18,3
700°	77	70,3	22,7
700°	106	50,7	33,9

Nach diesen Zahlen liegt das Maximum der Ausbeute beim Eisenoxydkontakt bei 650 bis 700°, was mit unseren Versuchen

sehr gut übereinstimmt, nur sind unsere Ausbeuten im ganzen wesentlich höher. Auch beim Eisenoxyd steigt die Ausbeute mit der Gasgeschwindigkeit bis zu einem Maximum, um dann wieder zu sinken. Bei den Versuchen von Reinders und Cats wurde das beste Ergebnis bei 40—60 l/St. Geschwindigkeit erreicht, bei unseren Versuchen mit einer viel kürzeren Kontaktsschicht bei etwa 22 l/St. Bei der günstigsten Strömungsgeschwindigkeit ist auch der Zerfall zu Stickstoff am geringsten.



Tafel 6. Eisenoxyd. Einfluß der Gasgeschwindigkeit.

Aus Meneghini's Versuchen mit Eisenoxyd, welche mit 14% Ammoniak und einer Geschwindigkeit von 20 l/St. ausgeführt wurden, läßt sich nur entnehmen, daß bei 350° noch keine Umsetzung eintrat, und bei 650° erst 52,8% Umsetzung erreicht wurden.

(Fortsetzung rechte Spalte.)

Maxed³⁷⁾ fand mit Eisen mit einem Gemisch von 1 Vol. Ammoniak und 10 Vol. Sauerstoff bei 700° bei

0,03	Sek.	Kontaktzeit	71,0%	Ausbeute
0,02	"	"	82,5%	"
0,015	"	"	83,5%	"
0,012	"	"	82,5%	"
0,01	"	"	75,0%	"

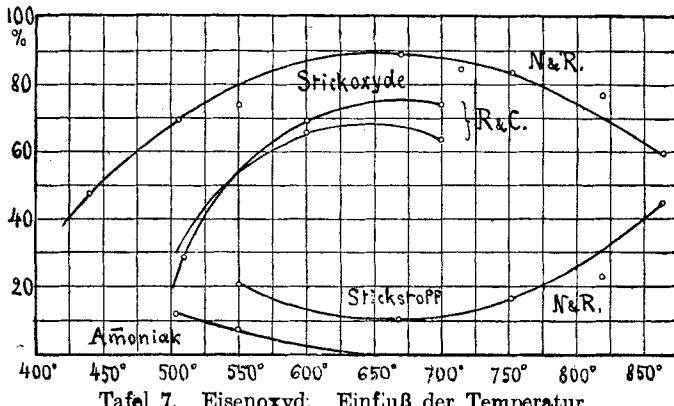
Reinders und Cats haben übrigens noch einen anderen interessanten Versuch gemacht, sie haben nämlich bei 700° das Gasgemisch mit 3,5% NH₃ durch ein Porzellanrohr geschickt, welches gar keinen Katalysator enthielt; dabei wurden 6,9% Umsetzung und 28,1% Stickstoffzerfall festgestellt, während 65% Ammoniak unzersetzt hindurch ging. Sie haben auch Eisenoxyd auf Glas und auf Asbest niedergeschlagen, die Ergebnisse blieben aber hinter denen mit oxydiertem Drahtnetz erhaltenen weit zurück.

Unsere eigenen Versuche mit Eisenoxyd sind nachstehend angegeben. Das Eisenoxyd war aus Chloridlösung mit Ammoniak ausgefällt und ausgewaschen, getrocknet und geblüht. Versuche, bei denen das Eisenoxyd auf Bimstein niedergeschlagen war, ergaben allerlei Unregelmäßigkeiten, indem die Kontaktsubstanz, wenn sie einige Male über 700° erhitzt worden war, auffällig in ihrer Wirksamkeit nachließ. Offenbar treten zwischen der Kieselsäure des Bimssteins und dem Eisenoxyd schon bei dieser Temperatur Silicabildungen, d. h. Sinterung ein, wodurch die Oberfläche teilweise unwirksam wird. Es wurden deshalb aus dem gefällten reinen Eisenoxyd kleine Kugeln geformt und diese als Kontaktsubstanz benutzt. Die Länge der Schicht betrug anfangs 8 cm, sie sackte aber bei öfterer Verwendung stark zusammen, und die Farbe ging von Rotbraun in ein feuriges Rot über.

Die nachfolgende Reihe ist mit Eisenoxyd ohne Bimstein durchgeführt. Für die genannte Schichtlänge erwies sich nach einigen Versuchen die Gasgeschwindigkeit von rund 22 l/St. als die vorteilhafteste.

Luft l/St. norm.	Vol.-% NH ₃ im Gemisch	Ofen-temperatur	Versuchs-dauer Minuten	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ l/St.	Gefund. NO ccm norm.	NO l/St.	Ausbeute an NO %	Unzersetztes NH ₃ %	Zerfallen zu N %
21,55	9,25	440°	10	336	2,20	174	0,84	47,5	—	—
22,43	9,05	505°	10	375	2,25	253	1,55	69,1	11,7	10,3
25,0	9,05	550°	10	424	2,55	310	1,86	73,0	7,2	19,8
23,33	9,25	600°	10	397	2,33	354	2,12	89,9	Spur	10,1
19,33	9,45	715°	10	344	2,08	257	1,5	84,5	nichts	15,5
4,35	9,25	755°	11	443	2,66	30	2,22	83,5	„	16,5
23,67	9,15	820°	10	423	2,54	32,8	2,47	77,3	„	22,7
25,27	9,85	865°	12	552	2,78	32,5	2,48	59,3	„	44,7

Die Zahlen der Tabelle, graphisch aufgezeichnet in der Tafel 7, zeigen, daß bei der Oxydation mit Eisenoxyd als Kontaktsubstanz



Tafel 7. Eisenoxyd. Einfluß der Temperatur.

ganz ähnliche Verhältnisse auftreten wie bei der katalytischen Oxydation mit Platin, nur liegt hier die beste Umwandlungstemperatur bei 670—700°. Bei niedriger Temperatur tritt auch noch unzersetztes Ammoniak in den Gasen auf, welches beim Optimum vollständig verschwindet. Jenseits des Optimums sinken auch hier die Ausbeuten an Stickoxyden wieder, indem der Zerfall zu Stickstoff, welcher beim Optimum am geringsten ist, wieder zunimmt. Die Erklärung hierfür ist dieselbe, wie bei der Platin-Katalyse. Unsere Stickoxydausbeuten betragen mit Eisenoxyd bestenfalls 90%, sie sind also wesentlich höher wie die von Reinders und Cats, welche nur 78% erreichten, und die von Maxted, der nur 83,5% erzielte.

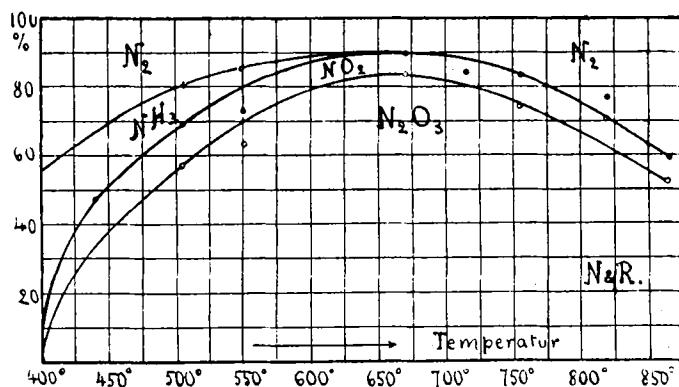
Auch bei diesen Versuchen mit Eisen wurde von uns die salpetrige Säure bestimmt; die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt und in dem Diagramm 8 eingezeichnet:

³⁷⁾ J. Soc. Chem. Ind. 36, 177 [1917]. Chem. Ind. 1918. Handelskrieg S. 1912.

Temperatur	NH ₃ angew. ccm norm.	NO gefund. ccm	N ₂ O ₃ titriert ccm	N im angew. NH ₃ g	N im gefund. NO g	N titriert HNO ₃ g	NH ₃ übergeführt in HNO ₃ %	HNO ₃ : HNO ₂ %	NH ₃ umgewandelt in N ₂ O ₃ %	NH ₃ umgewandelt in NO ₂ %
505°	375,4	259,0	237,4	0,2345	0,1620	0,1483	63,24	91,5	57,38	11,72
550°	424,0	310,0	288,7	0,253	0,1939	0,1803	68,08	93,0	63,16	9,84
670°	397,0	354,0	345,6	0,2453	0,2208	0,2159	86,95	97,5	84,00	5,90
755°	443,0	30,0	350,3	0,2771	0,2314	0,2188	79,05	94,5	74,60	8,90
820°	423,0	326,8	312,1	0,2846	0,2045	0,1950	73,70	95,4	70,10	7,20
865°	552,0	327,5	308,8	0,3452	0,2044	0,1929	55,94	94,2	52,58	6,72

Aus dem eingeführten NH_3 entstehen also bei

	500°	600°	700°	800°
NH_3	11,7 Vol.-%	3 Vol.-%	—	—
N_2O_3	57,4 „	78 „	83 Vol.-%	70 Vol.-%
NO_2	11,7 „	9 „	5 „	9 „
N	19,2 „	10 „	11 „	21 „



Tafel 8. Eisenoxyd. Zustandsdiagramm.

2. Eisenoxyd und Wismutoxyd.

Nach Angaben des D. R. P. 283 824 der Bad. Anilin- und Soda-fabrik wird die Wirksamkeit des Eisenkatalysators durch Beimischung von Wismutoxyd stark erhöht. Wir haben deshalb auch eine Versuchsreihe mit diesem Gemisch, welches 3—4% Wismutoxyd enthielt, angestellt. Das Oxydgemisch war aus Eisenoxyd und Wismutnitrat durch Ammoniak erhalten. Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Luft 1/Std. norm.	Vol.-% NH_3	Ofen- temp. Min.	Ver- suchs- dauer Min.	Angew. NH_3 ccm norm.	Gef. NO ccm norm.	Aus- beute an NO %	Unzer- setztes NH_3 %	Zer- fallen zu N %
22,70	9,85	500°	10	421	370	87,7	6,24	6,1
22,74	8,45	550°	10	350	330,4	94,4	1,76	3,8
24,57	9,45	600°	10	427,4	407	94,9	nichts	5,1
22,91	9,05	650°	10	380	349,3	92,0	„	8,0
24,4	9,05	720°	10	404,6	371	91,5	„	8,5
3,37	9,45	700°	10	359,4	317	88,3	„	11,7
22,40	9,85	815°	10	408	344,8	84,4	„	15,6

Wie die Tabelle zeigt, sind die Ausbeuten tatsächlich noch wesentlich besser wie bei reinem Eisenoxyd, im Maximum werden etwa 95% Ausbeute erreicht, und zwar tritt diese hohe Umsetzung schon bei niedrigeren Temperaturen ein, wie bei reinem Eisen, nämlich bei 550—600°, gegen 700° bei Eisenoxyd (500° bei Platin). Unter 480° war überhaupt keine Stickoxydbildung nachzuweisen, bei 500° steigt die Umsetzung aber plötzlich sehr stark an.

Maxted fand bei 700° mit 1 Vol. NH_3 und 10 Vol. O_2 bei der besten Gasgeschwindigkeit mit dem Eisen-Wismutkatalysator 94,6% Umsetzung, was mit unseren Befunden gut stimmt.

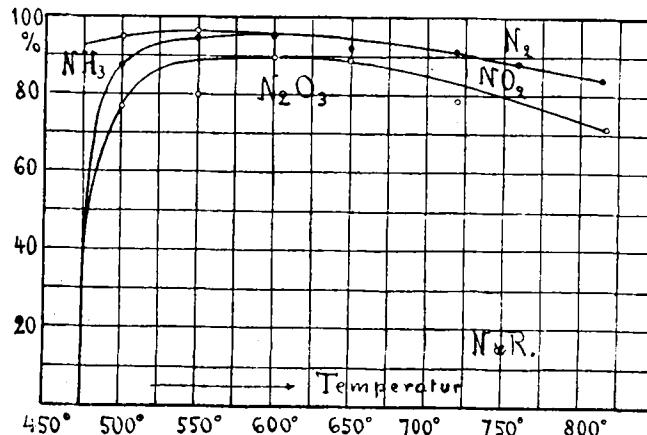
Das Eisenoxyd-Wismutgemisch ist zweifellos eine ebenso wirksame Kontaktsubstanz wie Platin, und unsere Befunde bestätigen durchaus die Angaben der Bad. Anilin- und Soda-fabrik, wonach mit diesem Katalysator „bei 700° regelmäßig Stickoxydausbeuten von über 90% erhalten werden“.

Auch hier haben wir wieder mit Permanganat die salpetrige Säure bestimmt, die Ergebnisse sind nachstehend zusammengestellt:

Aus dem eingeführten NH_3 entstehen also bei

	500°	600°	700°	800°
NH_3	6,24 Vol.-%	—	—	—
N_2O_3	78,76 „	89,54 Vol.-%	85 Vol.-%	74 Vol.-%
NO_2	10,94 „	5,36 „	8 „	12 „
N	6,06 „	5,10 „	7 „	14 „

Die Ergebnisse sind im Diagramm 9 graphisch zur Darstellung gebracht.



Tafel 9. Eisen-Wismutoxyd. Zustandsdiagramm.

Andere Beimischungen zum Eisenoxyd wirken nach unseren Versuchen alle ungünstiger, und zwar nicht nur wie das Eisenoxyd-Wismutgemisch, sondern auch wie reines Eisenoxyd allein. Die Versuche sind nachstehend aufgeführt.

3. Eisenoxyd und Kupferoxyd.

Dem gefällten Eisenoxyd war 3—4% geglättetes Kupferoxyd beigemischt; Schichtlänge 9 cm. Die Versuchsbedingungen und Versuchsergebnisse waren folgende:

Luft 1/Std. norm.	Vol.-% NH_3 i. Ge- mischt	Ofen- temp. Min.	Ver- suchs- dauer Min.	Ang.w. NH_3 ccm norm.	NH_3 1/Std.	Gefund. NO ccm norm.	NO 1/Std.	NO- Aus- beute %
21,24	9,05	400°	10	352	2,13	153	0,92	34,5
21,65	9,05	45°	10	359	2,16	179	1,16	49,5
20,85	9,25	550°	10	354	2,13	188	1,13	53,1
21,42	9,65	600°	10	373	2,24	15	1,05	46,8
23,89	8,65	700°	10	377	2,36	128,2	0,77	34,0
20,07	9,05	800°	10	333	2,00	213	1,28	6,4

4. Eisenoxyd und Ceroxyd.

Dem gefällten Eisenoxyd waren 3—4% Ceroxyd, ebenso bei der nächsten Reihe Thoroxyd, beigemischt. Schichtlänge 9 cm.

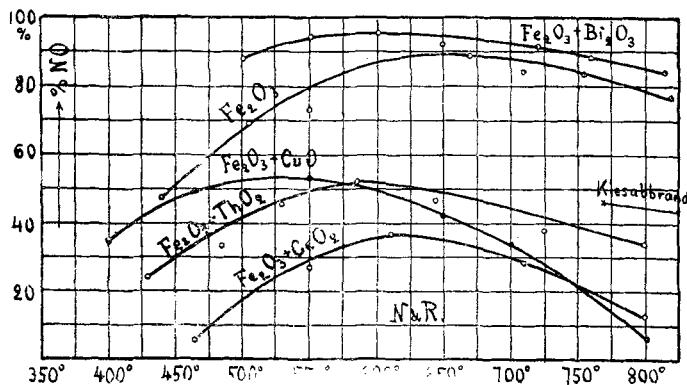
Luft 1/Std. norm.	Vol.-% NH_3 i. Ge- mischt	Ofen- temp. Min.	Ver- suchs- dauer Min.	Angew. NH_3 ccm norm.	NH_3 1/Std.	Gefund. NO ccm norm.	NO 1/Std.	NO- Aus- beute %
20,92	9,85	465°	10	372	2,23	20,8	0,13	5,6
22,56	8,65	550°	10	356	2,14	94,8	0,57	26,6
22,08	8,65	610°	10	348	2,09	128	0,77	36,7
24,17	9,45	710°	10	424	2,52	117	0,70	27,8
22,06	9,05	800°	10	366	2,19	46,4	0,28	12,7

Tempe- ratur	NH_3 angew. ccm norin.	NO gefund. ccm	N_2O_3 titriert ccm	N im angew. NH_3 g	N im gefund. NO g	N im titriert. HNO_3 g	NH_3 übergeführt in HNO_3 %	$\text{HNO}_3 : \text{HNO}_3$	NH ₃ umgewandelt in N_2O_3 %	NH ₃ umgewandelt in NO ₂ %
500°	421,0	370,0	346,2	0,2633	0,2315	0,2163	82,23	91,3	76,76	10,94
550°	350,0	330,4	304,4	0,2190	0,2061	0,1902	86,97	92,1	79,54	14,86
600°	427,4	407,0	394,2	0,2670	0,2546	0,2162	92,22	96,7	89,54	5,36
650°	380,0	349,3	344,0	0,2377	0,2182	0,2149	90,52	98,4	89,04	2,96
720°	404,6	371,0	344,0	0,2527	0,2321	0,2149	85,04	92,8	78,58	12,92
760°	359,4	317,0	293,0	0,2216	0,1983	0,1836	81,79	92,6	75,31	12,96
815°	408,0	344,8	318,1	0,2553	0,2158	0,1987	77,96	62,1	71,52	12,88

5. Eisenoxyd und Thoroxyd.

22,46	8,85	430°	10	363	2,18	84,5	0,53	24,1
21,11	8,85	485°	10	392	2,35	130	0,78	33,1
22,85	9,25	530°	10	389	2,33	177	1,06	45,5
22,36	9,25	585°	10	390	2,28	198	1,12	52,1
20,82	9,25	645°	10	354	2,12	165	0,99	46,5
22,44	9,05	725°	10	404	2,45	155	0,93	37,8
22,93	9,85	800°	10	413	2,50	140	0,84	34,1

Diese drei Reihen zeigen, daß die Ausbeuten wesentlich ungünstiger sind wie bei reinem Eisenoxyd. Das Eisen-Kupferoxydgemisch gab bestenfalls 53% bei 550°, Kiesabbrand 46% bei 770°, das Eisenoxyd-Ceroxydgemisch 37% bei 610°, das Eisenoxyd-Thoroxyd-



Tafel 10. Eisenoxyd und Eisenoxydgemische. Ausbeuten.

gemisch 52% bei 585°. Diese Ergebnisse sind in der Tafel 10 grafisch zusammengestellt, sie zeigen deutlich die Ähnlichkeit der Wirksamkeit der genannten Kontaktsubstanzen, gleichzeitig aber auch die Überlegenheit des Eisenoxys und des Eisenoxyd-Wismutoxydgemisches als Katalysator.

Bei den besten Temperaturen der drei Reihen wurde auch die Menge des durchgegangenen Ammoniaks bestimmt und es ergibt sich für

	NO-Ausbeute %	NH ₃ unzersetzt %	Zerfallen in N %
Fe ₂ O ₃ + CuO 550°	53,1	7,05	39,85
Fe ₂ O ₃ + CeO ₂ 610°	36,7	7,96	55,34
Fe ₂ O ₃ + ThO ₂ 585°	52,1	—	47,9

Nach Meneghinis Versuchen hätte man erwarten sollen, daß die Umsetzung mit den Gemischen, welche seltene Erden enthalten, wesentlich bessere Ergebnisse zeitigen würden. Er fand nämlich mit einem Gemisch seltener Erden (ohne Eisen) und mit Ceroxyd anscheinend recht günstige Ergebnisse. Rein d'ers und C a t s dagegen erzielten mit Thorium auf Bimsstein bei 495° nur 3,3%, bei 690° nur 12,1% Umsetzung. Andererseits will aber Maxted, allerdings mit einem Gasgemische von 1 Vol. NH₃ und 10 Vol. O₂, bei 700° mit Eisen-Kupfer bis 92%, mit Eisen-Thor bis 88,5%, mit Eisen-Cer bis 90% Ausbeute erhalten haben.

Mit kupferhaltigen Kiesabbränden erhielten wir bei 770° auch nur 46,2%, bei 840° 44,5% Ausbeute.

(Fortsetzung rechte Spalte.)

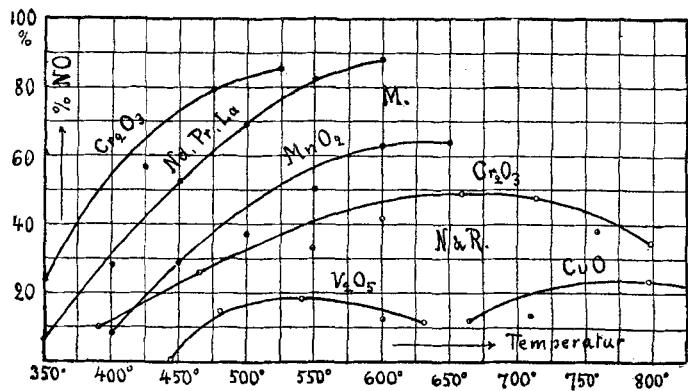
6. Chromoxyd.

Da Eisenoxyd ein guter Katalysator ist, so haben wir auch einige Versuche mit Chromoxyd angestellt. Bei dieser Reihe war allerdings das gefüllte Chromoxyd auf Bimsstein niedergeschlagen; die Schichtlänge betrug 4,5 cm. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Luft l/St. norm.	Vol.-% NH ₃ i. Gemisch	Ofen-temp.	Versuchs-dauer Min.	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ l/St. norm.	Gefund. NO ccm norm.	NO l/St.	NO-Ausbeute %
16,83	8,46	310°	12	383	1,56	9,3	0,06	2,28
14,83	9,66	30°	14	365,4	1,57	30,2	0,15	9,58
14,65	9,86	45°	14	400,7	1,60	109,0	0,44	26,59
14,26	9,86	550°	13	417,2	1,67	133,4	0,55	33,20
14,62	9,66	600°	13	428,7	1,72	180,0	0,72	41,90
16,93	9,65	658°	10	301,4	1,77	140,6	0,90	49,6
15,37	8,05	715°	10	224,2	1,35	107,8	0,65	47,8
15,83	8,45	700°	12	284	1,42	108,8	0,65	38,3
16,63	9,05	800°	10	248,6	1,66	58,6	0,35	35,3

Die besten Ergebnisse wurden, ähnlich wie bei Eisenoxyd, bei 660—700° erzielt, die Umsetzung erreichte aber nur 48—50%, betrug also nur ungefähr ebenso viel wie bei den Eisenoxyd-Kupfer- und Cer-, Thorgemischen; reines Eisenoxyd wirkt also wesentlich besser. Beim Chromoxyd war beim Optimum (658°) noch 6,39% Ammoniak unzersetzt im Gemisch; es sind also 49,6% des Ammoniaks in Stickoxyd umgewandelt, und 43,98% zu Stickstoff zerfallen.

Auch mit Chromoxyd will Meneghini wieder überraschend glänzende Ausbeuten erreicht haben.



Tafel 11. Verschiedene Oxyde. Ausbeuten.

In der Tafel 11 sind die Ergebnisse unserer Versuche mit Chromoxyd, Kupferoxyd und Vanadiumoxyd graphisch eingezeichnet, ebenso die Ergebnisse der Versuche von Meneghini mit Chromoxyd, seltenen Erden und Braunstein.

7. Kupferoxyd.

Da in Patenten vielfach Kupferoxyd neben Eisenoxyd genannt ist, haben wir einige Versuche über die Wirksamkeit von reinem Kupferoxyd angestellt, die jedoch ein sehr ungünstiges Ergebnis in bezug auf die Stickoxydausbeuten ergeben haben.

Nach Meneghinis Versuchen hätte man erwarten sollen,

dass die Umsetzung mit den Gemischen, welche seltene Erden enthalten, wesentlich bessere Ergebnisse zeitigen würden. Er fand nämlich mit einem Gemisch seltener Erden (ohne Eisen) und mit Ceroxyd anscheinend recht günstige Ergebnisse. Rein d'ers und C a t s dagegen erzielten mit Thorium auf Bimsstein bei 495° nur 3,3%, bei 690° nur 12,1% Umsetzung. Andererseits will aber Maxted, allerdings mit einem Gasgemische von 1 Vol. NH₃ und 10 Vol. O₂, bei 700° mit Eisen-Kupfer bis 92%, mit Eisen-Thor bis 88,5%, mit Eisen-Cer bis 90% Ausbeute erhalten haben.

Mit kupferhaltigen Kiesabbränden erhielten wir bei 770° auch nur 46,2%, bei 840° 44,5% Ausbeute.

(Fortsetzung rechte Spalte.)

Luft l/St. norm.	Vol.-% NH ₃ im Gemisch	Ofen-temperatur	Versuchs-dauer Minuten	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ l/St.	Gefund. NO ccm norm.	NO l/St.	Ausbeute an NO %	Unzersetzt NH ₃ %	Zeifallen zu N %
21,85	9,65	665°	10	338	2,33	46,4	0,28	12,2	66,8	21,0
21,73	8,25	710°	10	326	1,96	54,4	0,32	13,3	50,2	27,5
22,34	9,05	800°	11	408	2,44	98,3	0,59	24,1	47,1	28,8
18,68	9,85	880°	10	346	2,07	59,1	0,36	13,6	48,8	37,6

Auffällig ist an den Zahlen die große Menge des unzersetzen Ammoniaks, Kupferoxyd ist demnach ein sehr schlechter Katalysator für die Oxydation des Ammoniaks. Genau umgekehrt verhält sich Vanadiumoxyd als Katalysator.

8. Vanadiumoxyd.

Da Vanadiumoxyd bei anderen Gelegenheiten als Katalysator gute Dienste getan hat, so wurden auch mit dieser Substanz einige Versuche angestellt. Als Katalysator diente Vanadiumoxyd. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle (Seite 55, oben) zusammengestellt.

Höhere Temperaturen waren nicht anwendbar, da die Kontaktsubstanz dann schmilzt; außerdem liegt das Optimum schon bei 540°, aber bei diesem ist die Stickoxydausbeute sehr schlecht, sie beträgt nur 18%. Wie die unzersetzen Ammoniakmengen zeigen, ist Vanadiumoxyd im Gegensatz zum Kupferoxyd ein sehr guter Katalysator für die Oxydation von Ammoniak, nur bleibt die Oxydation nicht bei den Stickoxyden stehen, sondern geht direkt weiter bis Stickstoff.

Die Wärmeverhältnisse bei der Umsetzung.

Wie die Reaktionsgleichungen zeigen, liefern die sämtlichen Umsetzungen Wärme; die Durchführung des Verfahrens muß also unter

Luft l/Stdnorm.	Vol.-% NH ₃ im Gemisch	Ofen-temperatur	Versuchs-dauer Minuten	Angew. NH ₃ ccm norm.	NH ₃ l/Stdn.	Gefund. NO ccm norm.	NO l/Stdn.	Ausbeute an NO %	Unzersetzes NH ₃ %	Zeigefallen zu N %
21,14	8,25	445°	10	317	1,90	Spur	Spur	—	28,3	71,7
22,19	8,45	480°	10	341	2,05	49,0	0,23	14,6	10,6	74,8
19,32	8,85	540°	10	313	1,83	55,9	0,34	17,9	4,92	77,9
19,46	8,45	600°	10	299	1,80	3,0	0,22	12,4	Spur	87,6
21,63	8,25	630°	10	324	1,95	33,0	0,20	11,1	—	88,9

Umständen ohne äußere Wärmezufuhr möglich sein. Das bestätigt auch die Praxis. Nach entsprechender Anheizung der Apparatur, was bei Verwendung von Platinnetzen in der Regel durch den elektrischen Strom geschieht, geht die Umsetzung ohne weitere äußere Wärmezufuhr vor sich. Auf Grund der von uns festgestellten Gaszusammensetzung beim Optimum läßt sich nun die Reaktions-temperatur genau berechnen.

Wie das Zustandsdiagramm, Tafel 5, zeigt, setzt sich bei Verwendung des Platinnetzes als Katalysator bei 500° das Ammoniak zu 89% in N₂O₃, zu 7% in NO₂ und zu 4% in N₂ um, unzersetzes Ammoniak findet sich nicht mehr. Die in Frage kommenden Reaktionen sind:

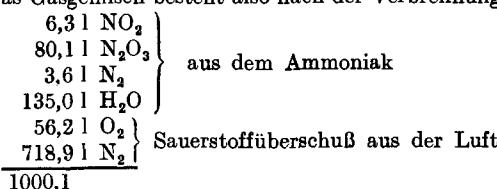
- 1) 4 NH₃ + 3 O₂ = 4 NO + 6 H₂O + 215,6 Calorien.
- 2) 4 NH₃ + 6 O₂ = 2 N₂O₃ + 6 H₂O + 258,4 Calorien.
- 3) 4 NH₃ + 7 O₂ = 4 NO₂ + 6 H₂O + 269,5 Calorien.
- 4) 4 NH₃ + 3 O₂ = 2 N₂ + 6 H₂O + 302,0 Calorien.
- 5) 4 NH₃ + 6 NO = 5 N₂ + 6 H₂O + 431,6 Calorien.

1 cbm Ammoniak Luftgemisch mit 9% NH₃ liefert bei der Umsetzung also 6,3 l NO₂, 80,1 l N₂O₃ und 3,6 l N₂. Ob die Entstehung der letztergenannten Stickstoffmengen nach Gleichung 4 oder 5 vor sich geht, ist für die Berechnung gleichgültig.

	Entstehen aus	brauchen	liefern
6,3 l NO ₂	6,3 l NH ₃	11,03 l O ₂	9,45 l H ₂ O
80,1 l N ₂ O ₃	80,1 l NH ₃	120,15 l O ₂	120,15 l H ₂ O
3,6 l N ₂	3,6 l NH ₃	2,7 l O ₂	5,4 l H ₂ O
90,0	90,0 l NH ₃	134,88 l O ₂	135,00 l H ₂ O

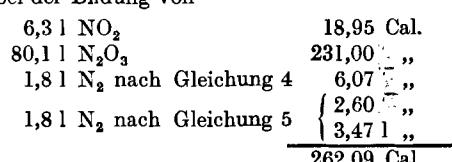
Mit der Luft eingeführter Sauerstoff 191,1 l
Zur Oxydation verbrauchter Sauerstoff 134,9 l
Sauerstoffüberschuß 56,2 l

Das Gasgemisch besteht also nach der Verbrennung aus



In den Endgasen ist also noch 5,6% freier, unverbrauchter Sauerstoff vorhanden. Hieraus läßt sich berechnen, daß bei den wirklich eintretenden Umsetzungen ein Gasgemisch, mit 12,55% NH₃ die theoretische Höchstgrenze vorstellen würde, bei welcher der Sauerstoff der Luft eben noch zur Oxydation des sämtlichen Ammoniaks ausreichen würde. Praktisch darf man jedoch nicht so hoch gehen, wenn die Ausbeuten an Stickoxyden nicht sinken sollen, wie das die Kurven auf Tafel 2 deutlich zeigen.

Nun läßt sich auch die Reaktionstemperatur berechnen. Es werden frei bei der Bildung von



Die spezifischen Wärmen von NO sind nach Pollitzer gleich denen des Sauerstoffs, man kann also unbedenklich die spezifischen Wärmen von NO₂ und N₂O₃ denen der übrigen sog. zweiatomigen Gasen gleich setzen. Die mittleren spezifischen Wärmen für 1 cbm Gas bei konstantem Druck betragen nach den neuesten Berechnungen des einen von uns³⁸⁾ für Sauerstoff, Stickstoff usw. bei 500° 0,322, bei 750° 0,327, für Wasserdampf bei 500° 0,380, bei 750° 0,387. Danach ist

$$t = \frac{262,1}{0,865 \cdot 0,327 + 0,135 \cdot 0,387} = \frac{262,1}{0,335} = 782^\circ.$$

³⁸⁾ Angew. Chem. 32, I, 141 [1919] (Neumann).

Die Reaktion würde also bei Verwendung eines 9% igen Gasgemisches eine Temperatur von 782° entwickeln, wenn sämtliche Strahlungsverluste der Apparatur ausgeschlossen werden könnten. Diese Reaktionstemperatur ist bei Platin für die Erzeugung der größtmöglichen Menge von Stickoxyden viel zu hoch; man müßte also eigentlich kühlen. Nun sind die Strahlungsverluste der aus Aluminium bestehenden Apparate der Technik bei 500—600° aber sehr groß, so daß die Überhitzung bei einem Gasgemisch mit den genannten Ammoniakgehalten wahrscheinlich nicht sehr bedeutend sein wird. Immerhin würde eine dauernde Kontrolle des Ammoniakgehaltes und der Temperatur auch in der Praxis sehr vorteilhaft sein. Rechnet man die Reaktionstemperatur für andere Ammoniakgehalte aus, z. B. für ein 6% iges Gemisch, so erhalten wir nur 174,7 Cal. an Wärme und 90,0 l Wasserdampf. Es ist dann

$$t = \frac{174,7}{0,91 \cdot 0,322 + 0,9 \cdot 0,380} = \frac{174,7}{0,327} = 534^\circ.$$

Ein Gasgemisch mit 6% NH₃ liefert bei der Verbrennung theoretisch also nur 534°, wenn die Verbrennung ohne jeden Strahlungsverlust vor sich ginge. Ein solches Gasgemisch ist also ohne äußere Wärmezufuhr nicht mehr auf die erforderliche optimale Temperatur zu bringen. Andererseits werden Gasgemische mit mehr als 9% NH₃ gekühlt werden müssen, wenn die besten Ausbeuten an Stickoxyden erhalten werden sollen. Die Strahlungsverluste der Apparatur sind dabei natürlich sachgemäß in Betracht zu ziehen.

Von den Apparaten der Technik sind in der Hauptsache nur Konstruktionen bekannt geworden, welche mit Platin als Kontaktsubstanz arbeiten. Sie bestehen aus zwei konischen Aluminiumteilen (auch aus Eisen, welches mit Aluminium ausgekleidet ist), bisweilen getrennt durch ein würfiges Zwischenstück, zwischen deren weiterer Öffnung horizontal ein äußerst feinmaschiges Platinnetz, eingespannt zwischen versilberten Messingschienen oder einem Aluminiumrahmen, eingebaut ist. Dieser Rahmen ist mit Stromanschlüssen versehen, durch welche dem Platinnetz Strom zur Heizung (24—26 Volt und 120—150 Amp.) zugeführt werden kann. Die Größe des Platinnetzes schwankt von 15 × 15 cm bis 1 × 2 m. Im allgemeinen überhitzen man, soweit unsere Beobachtungen reichen, in der Praxis das Netz. Bei dem System Frank-Caro wird der unterhalb des Platinnetzes befindliche Apparateteil gekühlt. In diesem System streichen die Gase von unten nach oben, bei den meisten amerikanischen Systemen von oben nach unten. Die Umsetzung soll nach amerikanischen Behauptungen angeblich bis auf 91—95% kommen.

Beim Eisenoxyd-Kontakt-Verfahren befindet sich das Eisenoxydgemisch in 10—12 cm starker Schicht auf durchlochten Platten in Reaktionsstürmen von 5,5 m Höhe und 4 m Weite. Das vorgewärmte Gasgemisch tritt oben tangential ein und verläßt den Turm unten. Die Temperatur wird auf 700—800° gehalten; die Umsetzung beträgt 80—85%.

Zusammenfassung.

Es wurden Versuchsreihen über die Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden mit verschiedenen Kontaktsubstanzen wie Platin, Eisenoxyd, Eisenoxydgemischen, Chromoxyd, Kupferoxyd, Vanadinoxid und deren Ergebnisse bekannt gegeben und mit den Befunden anderer Forscher verglichen.

Die möglichen und wirklich eintretenden Reaktionsgleichungen werden besprochen und der Einfluß der Ammoniakkonzentration, der Strömungsgeschwindigkeit und der Temperatur untersucht.

Die besten Ausbeuten geben Platin mit 96% Umsetzung bei 500°, Eisenoxyd 90% bei 670°, Eisen-Wismutoxyd 95% bei 600°.

Für diese drei Katalysatoren werden Zustandsdiagramme der Gaszusammensetzung für Temperaturen von rund 300—700° aufgestellt.

Auf Grund der gefundenen Gaszusammensetzung wird die Reaktionstemperatur für einige Gasgemische berechnet und gezeigt, daß unter bestimmten Bedingungen auch in der Technik die dauernde Überführung von Ammoniak in Stickoxyde ohne äußere Wärmezufuhr möglich ist.