

Untersuchung des Prozesses der katalytischen Ammoniakoxydation unter Bedingungen, wie sie im Betriebe gegeben sind.

Von W. J. MALIAREWSKI und N. A. MALIAREWSKAJA.
Aus dem Laboratorium der Stickstoffwerke zu Stalino
(vorm. Jusowka), Ukraine.

(Eingeg. 21.7. 1925.)

Dem Studium des Prozesses der katalytischen Ammoniakoxydation sind, besonders in den letzten Jahren, zahlreiche Untersuchungen gewidmet worden. Die in der Literatur niedergelegten Daten behandeln die Frage von den verschiedensten Gesichtspunkten. Sehr viel Aufmerksamkeit wurde der Wahl des Katalysators geschenkt, wobei die Oxydationswirkung der verschiedenen Metalle und ihrer Oxyde in bezug auf das Ammoniak studiert worden ist. Von den übrigen Hauptmomenten des Prozesses wurden untersucht: der Einfluß der Gasgeschwindigkeit, die verschiedenen Bedingungen der Reaktionstemperatur, die Form des Katalysators usw.

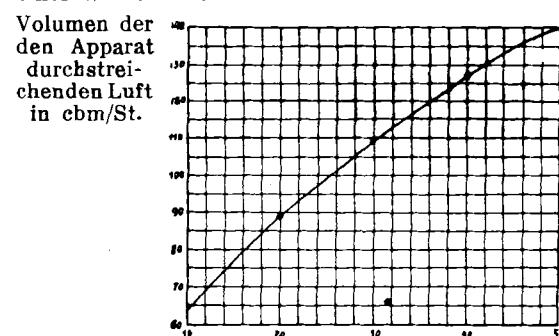
Die von uns unternommene Untersuchung über die Leistung der Kontaktapparate hatte den Zweck, die Optimalbedingungen des Prozesses im Betriebsmaßstabe unter den bei uns herrschenden Bedingungen zu ermitteln, und stellt gleichzeitig eine Nachprüfung und eine Weiterentwicklung einiger in der Literatur publizierter Daten dar.

Schema des Prozesses, Bestimmungsmethoden und Ausführungstechnik.

Die Wirkung der zu untersuchenden Apparatur besteht im wesentlichen in folgendem: Die zur Reaktion notwendige Luft wird mit Hilfe eines Ventilators in das System eines Kontaktapparats eingeblasen. Das Volumen der eintretenden Luft, füllt auch die Gasgeschwindigkeit, wird durch die Diaphragmamethode bestimmt. Bei allen unseren Untersuchungen diente uns als Anleitung das — unseren Bedingungen angepaßte — nach den Angaben von Republic Flow Meters-Co. entworfene Diagramm¹⁾, wobei entsprechende, durch direkte Messung zu bestimmende Korrekturen vorgenommen wurden.

Diagramm 1.

Druckunterschied vor und hinter dem Diaphragma in mm einer Wassersäule.



Die Luft wird vor der Mischung mit Ammoniak bis zu einer bestimmten Temperatur erhitzt, die innerhalb der Grenzen von 150—300° reguliert werden kann. Die erhitzte Luft wird mit Ammoniak gemischt, wobei der Gehalt des letzteren in der Mischung willkürlich nach einer oder anderen Seite geändert werden kann.

Unsere Untersuchungen stellten wir an Kontaktapparaten von 300 mm Durchmesser über Platindrahtnetzen (Durchmesser der Drähte 0,09 mm) mit etwa 1000 Maschen pro 1 qcm an.

¹⁾ „Iswjesta Teplotekhnichesk. Instituta“, 1924, Nr. 2, p. 116.

Die Anzahl der übereinandergelegten Netze variierte zwischen zwei und vier. Die Messung der Reaktionstemperatur wurde mit Hilfe des Pyrometers von Le Chatelier vorgenommen, das in das Gasgemisch unmittelbar hinter die Netze gebracht wurde. Die Angaben des Galvanometers entsprachen natürlich nicht der wirklichen Temperatur des Katalysators, die stets bedeutend höher war. Diese im Bereich der Versuchsfehler liegenden Ungenauigkeiten spielen jedoch keine Rolle, und man darf wohl annehmen, daß zwischen der Temperatur des Gasgemisches hinter dem Kontakte und derjenigen des Netzes selbst eine direkte Abhängigkeit besteht.

Die von uns angewandte Untersuchungsmethode bestand in der gleichzeitigen Bestimmung des Ammoniakgehaltes in dem vor dem Katalysator befindlichen Gasgemisch, und der Resorption der hinter dem Kontakte, in einer ganzen Reihe von mit einer Ätzkalilösung beschickten Resorptionsvorlagen, erhaltenen Stickoxyde. Die Bestimmung des Ammoniakprozentgehaltes bestand in der Durchleitung eines gewissen Gasgemischvolumens durch eine abgemessene Menge titrierter Schwefelsäure. Die Gesamtausbeute des beim Oxydationsprozeß erhaltenen gebundenen Stickstoffes wurde im Lungeschen Nitrometer bestimmt.

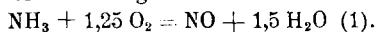
Das Anordnungsschema der angewandten Apparate ist in Fig. 1 dargestellt.

Bei Berechnung der wirklichen NO-Ausbeute bedienten wir uns der Formel von P. Fox²⁾:

$$\frac{VNO}{VNH_3} = \frac{VNO \left(\frac{1}{b} - 1.25 \right)}{fc + VNO},$$

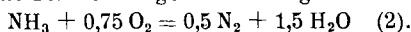
wobei VNO das aufgenommene Stickoxydvolumen bei 0° und 760 mm, VN_H₃ das verbrauchte Ammoniavolumen bei 0° und 760 mm, b das Verhältnis des Ammoniavolumens zum Gesamtvolume des eintretenden Gasgemisches, fc das in dem Einstauggefäß gesammelte Gasvolumen bei 0° und 760 mm bedeutet.

Anmerkung: P. Fox unterscheidet in dem Gasgemisch vier unabhängige Schichten. Ein Teil des Gasgemisches reagiert nach der Gleichung



Der zur Reaktion notwendige Sauerstoff wird der 20,9% Sauerstoff enthaltenden Luft entnommen. Mithin ist das mit Vc bezeichnete Gesamtvolume des eintretenden Gasgemisches um 6,98 mal größer als das Ammoniavolumen. Von den nach dieser Reaktion gewonnenen Verbindungen wird das Stickoxyd durch Alkali aufgenommen, das Wasser kondensiert. Folglich wird bei der Analyse nur ein Stickstoffvolumen, das 0,678 des Vc-Volumens darstellt, gemessen.

Der zweite Teil des Gasgemisches reagiert nach der Gleichung



Nach dieser Reaktion sondern 1 Volumen Ammoniak und 3,59 Volumina Luft, die zusammen mit Vn bezeichnet sind, unter der Bedingung, daß die Wasserdämpfe kondensiert würden, 3,34 Volumina Stickstoff ab, d. h. von dem ursprünglichen Volume werden 0,728 Vn gemessen.

Der dritte Teil des Luftgemisches — die überschüssige Luft Va — durchströmt den Apparat, ohne sich zu verändern.

Die vierte Schicht endlich — das Ammoniak, welches nicht reagiert hat — wird nicht berücksichtigt, da kein NH₃ im Gasgemisch hinter den Kontakten zu entdecken ist. Im Falle jedoch, wo das Ammoniak mit hindurchgleitet, so verläuft die Reaktion nach dem zweiten Falle identischen Gleichungen. Angenommen, es befände sich im Ansauggefäß das Volumen f. Das korrigierte, mit fc bezeichnete Volumen ist = 0,678 Vc + 0,728 Vn + Va (3). Das Verhältnis des Ammoniavolumens zum Volume des eintretenden Gases wird mit b bezeichnet.

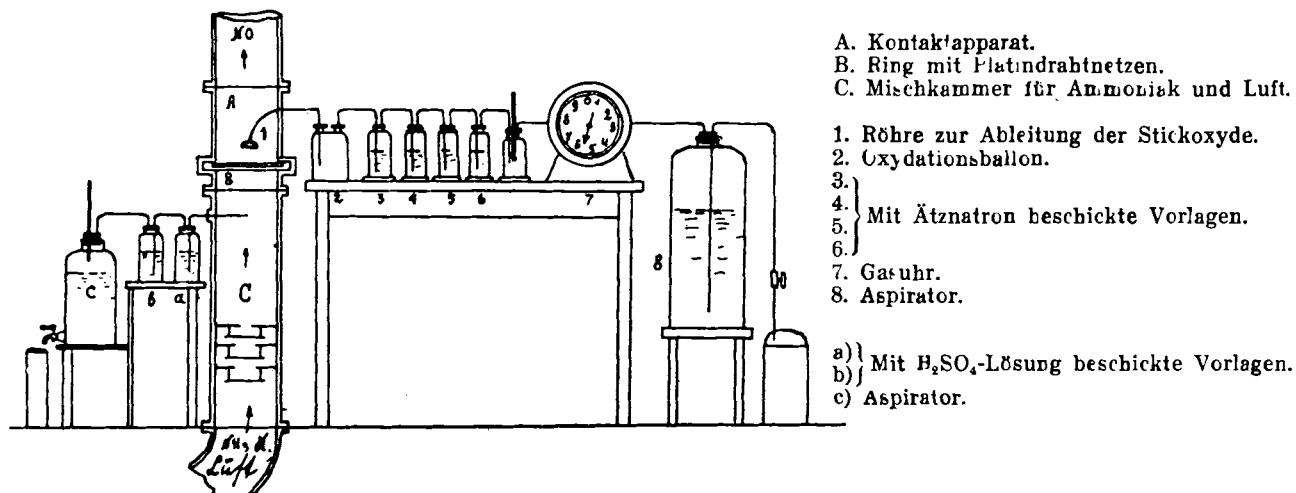
Hieraus ergibt sich

$$VNH_3 = b (Vc + Vn + Va) \quad (4).$$

Aus Gleichung (1) folgt VNO (Stickoxydvolumen) = 0,1433 Vc (5).

²⁾ The Chemic. Trade Journ. 1917; A. K. Kolossov: „Kontaktnoe proisvodstwo asotnoj kislotoj“. Petrograd, 1923, p. 25.

Fig. 1.



Das Gesamtvolumen des Ammoniaks VNH_3 ist $= 0,1433 Vc + 0,2178 Vn$ (6).

Nach Elimination von Va aus den Gleichungen (3) und (4) erhält man

$$\frac{VNH_3}{b} - fc = 0,322 Vc + 0,272 Vn \quad (7).$$

Aus den Gleichungen (6) und (7) wird Vn eliminiert, worauf wir bekommen:

$$VNH_3 = \frac{fc + 0,1433 Vc}{1 - 1,25}.$$

Vc wird aus Gleichung (5) berechnet, wo NO durch Analyse bestimmt wird. Mithin ist

$$VNH_3 = \frac{fc + VNO}{\frac{1}{b} - 1,25}.$$

Die Stickstoffausbeute

$$\frac{VNO}{VNH_3} = \frac{fc + VNO}{VNO \left(\frac{1}{b} - 1,25 \right)}.$$

Die Kontakttemperatur.

Die von uns vorgenommenen Bestimmungen gestatten uns, auf eine gewisse Gesetzmäßigkeit zu schließen:

Bei gleichen Bedingungen des Oxydationsprozesses befindet sich die Kontakttemperatur in direkter Abhängigkeit von dem Ammoniakgehalt in dem eintretenden Gasgemisch. Die in der Praxis bei hohen Temperaturen beobachteten Abweichungen von dieser direkten Abhängigkeit sind bedingt durch eine relative Erhöhung der Strahlungsverluste, hauptsächlich jedoch durch Abkühlung der in das System eintretenden erwärmteten Luft durch große Mengen Ammoniak, das in kaltem Zustande in den Apparat geleitet wird. Entsprechende Korrekturen können natürlich leicht vorgenommen werden, für praktische Zwecke jedoch hat diese Abweichung keine Bedeutung.

Bei Steigerung der Gasgeschwindigkeit entspricht jedem bestimmten Ammoniakgehalt im Gemisch eine höhere Kontakttemperatur. Letzteres ist bedingt durch eine relative Herabsetzung der Strahlungsverluste bei Erhöhung der Gesamtmenge der in der Zeiteinheit abgegebenen Reaktionswärme.

Eine Änderung des Erwärmungsgrades des zur Oxydation gelangenden Gemisches übt einen entsprechenden Einfluß auf die Kontakttemperatur aus, wobei die Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander praktisch sich so gestaltet, daß einer Erhöhung oder Herabsetzung der Temperatur des Ausgangsgemisches um einige Grade eine ebensolche Änderung der Netzttemperatur entspricht.

In unserem Falle können bedeutendere Temperaturschwankungen der erwärmten Luft zu einer Abweichung von dieser direkten Abhängigkeit führen, was aber nur durch einige Unterschiede in der Wärmekapazität der Gemischkomponenten bedingt sein wird.

Es ist natürlich, daß eine Änderung der mittleren Wärmekapazität des eintretenden Gasgemisches in entsprechender Weise an der Kontakttemperatur zum Ausdruck kommen muß, wobei, je größer die Wärmekapazität des Gases ist, um so stärker ist die Herabsetzung der Netzttemperatur³⁾.

Die Bestimmung der Wechselbeziehungen zwischen dem Ammoniakgehalt in dem zur Oxydation gelangenden Gemisch und der Kontakttemperatur wurde von uns unter Anwendung von 2–3 übereinander gelegten Netzen und bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten vorgenommen.

Die Strömungsgeschwindigkeit ist in unserem Falle, wie bereits angegeben, gekennzeichnet durch verschiedene Druckverhältnisse vor und hinter dem Diaphragma, wobei nach dem Zustandsdiagramm Nr. 1 einem

Druckunterschiede von 10 mm 63,0 cbm Luft pro Std. entsprechen

"	20	88,5	"	"	"	"
"	30	108,1	"	"	"	"
"	40	125,3	"	"	"	"
"	50	140,0	"	"	"	"

Unsere Bestimmungsresultate, die sich auf eine aus drei Netzen bestehende Kontaktschicht beziehen, sind in der Tabelle Nr. 1 und in dem Zustandsdiagramm Nr. 2 zusammengestellt, während die bei der Anwendung von zwei Netzen gefundenen Resultate in Tabelle Nr. 2 und Zustandsdiagramm Nr. 3 dargestellt sind.

Tabelle Nr. 1.

Die Wechselbeziehung zwischen dem Ammoniakgehalt im Gemisch und der Kontakttemperatur.

Drei Netze.

$P_1 - P_2 = 20 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 30 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 40 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 50 \text{ m/Min.}$	
Proz.	Kontakttemperatur °						
4,23	402	3,66	382	3,78	398	3,30	382
5,55	454	6,45	502	4,67	442	5,20	478
7,00	512	7,70	555	5,35	474	5,92	517
8,25	561	9,50	620	6,91	547	7,40	587
10,40	641	12,43	725	7,60	576	8,10	616
13,60	756	—	—	8,60	613	9,33	665
13,90	767	—	—	8,80	622	10,20	696
—	—	—	—	9,68	660	—	—
—	—	—	—	9,83	665	—	—
—	—	—	—	11,50	725	—	—

³⁾ Anmerkung: Dadurch erklärt sich übrigens jene interessante Erscheinung, daß bei Erhöhung der absoluten Feuchtigkeit der in den Apparat eintretenden Luft, oder bei künstlicher Zufuhr von Wasserdämpfen in das Gasgemisch, die Kontakttemperatur bei ein und demselben Ammoniakgehalt sinkt.

Diagramm 2.

Drei Netze: die Wechselbeziehung zwischen dem Ammoniakgehalt im Gemisch und den Kontakttemperaturen.

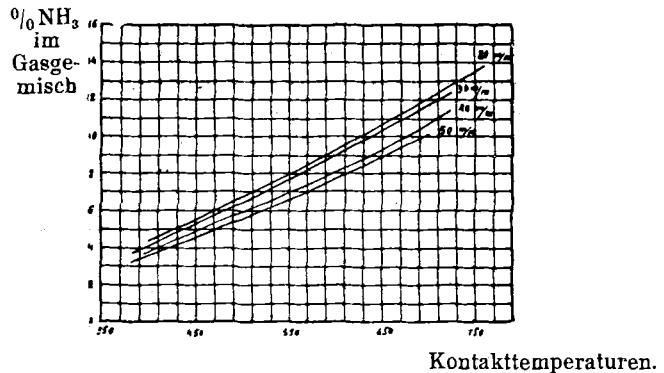


Tabelle Nr. 2.

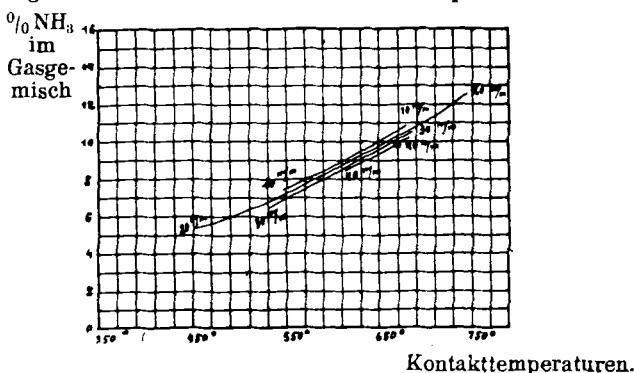
Die Wechselbeziehung zwischen dem Ammoniakgehalt im Gemisch und der Kontakttemperatur.

Zwei Netze.

$P_1 - P_2 = 10 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 20 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 30 \text{ m/Min.}$		$P_1 - P_2 = 40 \text{ m/Min.}$	
Proz. NH_3 im Gasgemisch	Kontakttemperatur °						
7,35	545	5,16	457	6,65	529	8,90	612
8,80	606	6,28	507	7,28	556	9,80	668
10,90	679	7,60	568	8,87	629	10,20	684
—	—	8,73	614	10,57	688	—	—
—	—	9,60	647	—	—	—	—
—	—	10,40	677	—	—	—	—
—	—	12,55	748	—	—	—	—

Diagramm 3.

Zwei Netze: die Wechselbeziehung zwischen dem Ammoniakgehalt im Gemisch und den Kontakttemperaturen.



Es ist zu berücksichtigen, daß die hier angeführten Bestimmungen in dem einen wie in dem anderen Falle zu verschiedenen Jahreszeiten ausgeführt wurden, d. h. bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Feuchtigkeit der Atmosphäre und der reagierenden Komponenten. Dadurch erklärt sich offenbar zum großen Teil die leichte Verschiebung sämtlicher mit zwei Netzen gewonnenen Versuchsresultate nach der Seite der Temperaturerhöhung.

Die Temperatur der in den Kontaktapparat eintretenden Luft wurde bei sämtlichen Bestimmungen = 200° gewählt. Wurden diese Bedingungen nicht innegehalten, so wurde eine entsprechende Korrektur vorgenommen.

Die Ausbeute an Stickoxyden im Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit, der Kontakttemperatur und der Dicke der Kontaktsschicht.

Die Hauptaufgabe unserer Untersuchung war die, die Bedingungen des Betriebsprozesses zu studieren, bei dem

die Ammoniakoxydation am intensivsten vor sich geht, und die Ausbeuten an Stickoxyden die höchsten Werte erreichen.

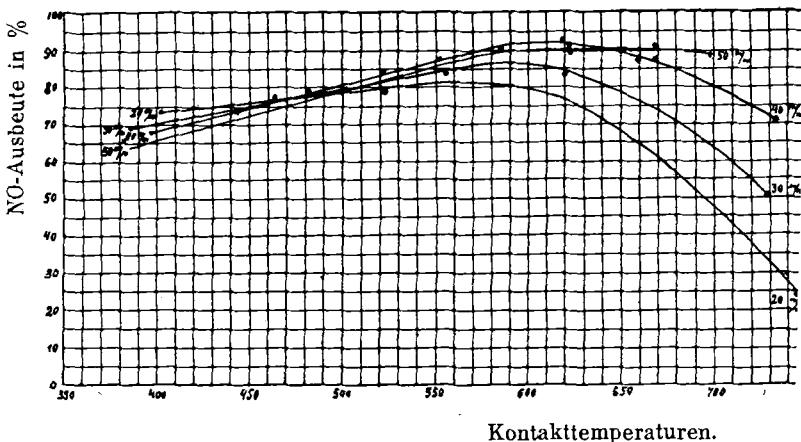
Die wesentlichsten Faktoren, die den Gang der Oxydation beeinflussen, sind vor allem die Kontakttemperatur, die Strömungsgeschwindigkeit und schließlich die Dicke der Kontaktsschicht. Infolgedessen haben wir einen jeden dieser Faktoren einzeln studiert, wobei in unseren Versuchen die Temperatur innerhalb der Grenzen von 350—750°, die Menge der in die Kontaktapparate eintretenden Luft zwischen 63 und 140 cbm/St. (entsprechend den Druckunterschieden vor und hinter dem Diaphragma: 10, 20, 30, 40 und 50 mm einer Wassersäule) und die Anzahl der übereinandergelegten Netze zwischen zwei und vier variierte.

Die weiter unten angeführten Resultate unserer Beobachtungen geben ein anschauliches Bild von der Gesetzmäßigkeit, welcher der Verlauf der Ammoniakoxydation bei Veränderung der Bedingungen des Prozesses gehorcht.

In den Tabellen III, IV, V, VI und dem Zustandsdiagramm Nr. 4 sind die Versuchsresultate bei Anwendung von drei Netzen angegeben.

Diagramm 4.

Drei Netze: die NO-Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.



Kontakttemperaturen.

Die Betrachtung der Tabellen und des Zustandsdiagramms gestattet uns, folgende Feststellungen zu machen.

Bei Anwendung von drei Netzen sind die besten Stickoxyd-Ausbeuten zu erzielen:

1. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit, die $P_1 - P_2 = 40 \text{ m/Min.}$ entspricht. Diese Größe gibt die Berührungsduer des Gasgemisches mit dem Katalysator an, welche in unserem Falle = 0,00033—0,00035 Sek. ist.

2. Bei einem Ammoniakgehalt im Gemisch von 8,7 %.

3. Bei einer Kontakttemperatur von 620°. Überhaupt ist zu bemerken, daß bei ein und derselben Strömungsgeschwindigkeit die Stickoxyd-Ausbeuten, welche bei niedrigen Temperaturen nicht groß sind, allmählich zunehmen, um bei einer Temperatur von etwa 620° ihr Optimum zu erreichen, worauf der Koeffizient der nützlichen Kontaktaktivität wiederum abnimmt. Bei kleinen Geschwindigkeiten sind die Stickoxyd-Ausbeuten nicht groß: in dem Maße jedoch, wie die Geschwindigkeit bis zu einer gewissen Grenze zunimmt, erhöht sich das Maximum der Ausbeuten, und die Intervalle der günstigen Temperaturen werden größer, wobei das Optimum nach

der Seite der Temperaturerhöhung sich verschiebt. Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeiten beginnen die Stickoxyd-Ausbeuten wiederum abzunehmen, wobei die Bildung von nichtabsorbierbaren Dämpfen, die offenbar die Zusammensetzung NH_4NO_3 und NH_4NO_2 haben, zu beobachten ist. Letzteres ist die Folge eines teilweisen Hindurchschlüpfens von Ammoniak. Bei niedrigen Temperaturen ist der Koeffizient der nützlichen Kontaktaktivität höher für kleine Geschwindigkeiten als für große und umgekehrt, bei sehr hohen Temperaturen nehmen die Stickoxyd-Ausbeuten in viel geringerem Maße ab für große Geschwindigkeiten als für kleine.

Bei drei Netzen entsprechen die Maximalausbeuten bei sämtlichen Geschwindigkeiten beispielsweise einem gleichen Ammoniakgehalt im Gasgemisch, welcher in unserem Falle 8,7 % beträgt.

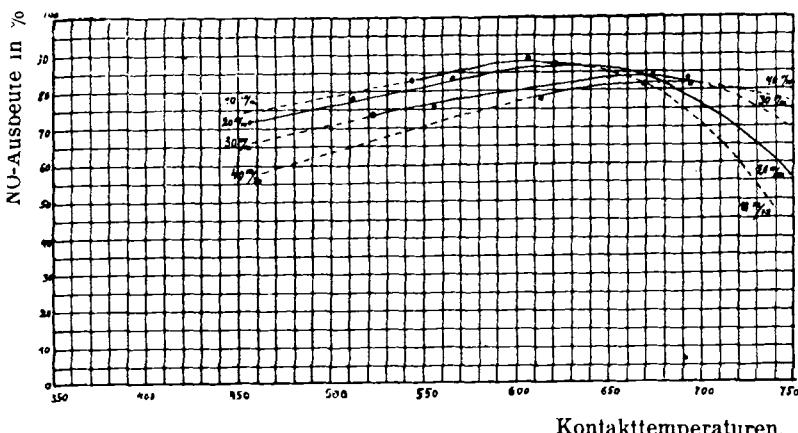
Tabelle Nr. VII.

Strömungsgeschwindigkeiten, entsprechend m/Min.,	Optimum			Berührungsduer des Gasgemisches mit dem Katalysator in Sekunden
	Temperatur °	%-Gehalt des Ammoniaks im Gemisch	NO-Ausbeute in %	
20	575	8,7	81	0,000047
30	595	8,8	86	0,000039
40	620	8,7	92	0,000034
50	640	8,7	91	0,000030

Wenn in dem zur Analyse hinter dem Kontakt entnommenen Gasgemisch quantitativ kein Ammoniak zu entdecken ist, das nicht reagiert hat, so hat sich das teilweise hindurchgleitende Ammoniak fast gänzlich nach der Gleichung: $4 \text{NH}_3 + 6 \text{NO} = 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{N}_2$ umgesetzt. Der Gang der Ammoniakoxydation ist natürlich abhängig von der Anzahl der übereinandergelegten Netze, da eine Verringerung oder Vergrößerung der Dicke der Kontaktsschicht bei ein und derselben Strömungsgeschwindigkeit die Berührungsduer des Gemisches mit dem Katalysator entsprechend verändert. Bei Anwendung von zwei Netzen statt drei werden wir also eine Veränderung des Bildes in dem Sinne zu erwarten haben, daß das Maximum der Stickoxyd-Ausbeute bei einer bedeutend kleineren Strömungsgeschwindigkeit erreicht sein wird als beim Arbeiten mit drei Netzen.

Diagramm 5.

Zwei Netze: die NO-Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.



Auf den weiter unten beigefügten Tabellen VIII, IX und XI und dem Zustandsdiagramm Nr. 5 sind die Ver-

suchsresultate dargestellt, die sich auf eine Zweinetz-Kontaktsschicht beziehen.

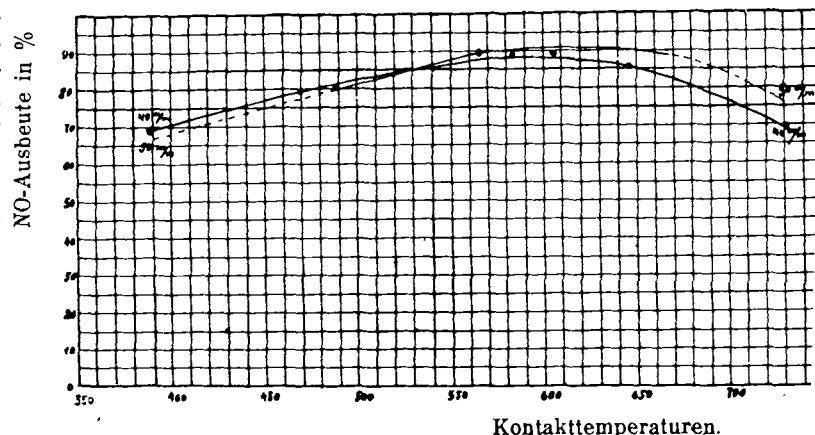
Hier finden alle jene Grundsätze und Schlußfolgerungen, welche für das Arbeiten mit drei Netzen aufgesetzt worden sind, ihre volle Bestätigung, nur daß wir in diesen Versuchen vorzugsweise die Resultate der Ammoniakoxydation bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten studieren, als dies für die Optimalbedingungen des Prozesses erforderlich ist. Natürlich würde in diesem Falle die Anwendung von kleineren Geschwindigkeiten als solchen, welche $P_1 - P_2 = 20 \text{ m/Min.}$ entsprechen, ganz den gleichen geänderten Charakter zeigen, wie auch beim Arbeiten mit drei Netzen.

Das Studium des Zustandsdiagramms Nr. 5 zeigt, daß die Optimalkurve der Stickoxyd-Ausbeuten sich in dem Intervall befindet, welches zwischen den den Druckunterschieden von 10 und 20 mm entsprechenden Kurven gelegen ist. Unter diesen Bedingungen liegt die Berührungsduer des Gasgemisches mit dem Katalysator in dem Intervall zwischen 0,000031 und 0,000044 Sekunden; der Ammoniakgehalt im Gemisch beträgt 9,2 % und die Optimaltemperatur ist = 620 °.

Das Studium des Verlaufs der Ammoniakoxydation bei Anwendung von vier Netzen wird nichts Neues mehr ergeben. Die weiter unten angeführten Daten stellen eine Bestätigung derjenigen Grundsätze dar, welche be-

Diagramm 6.

Vier Netze: die NO-Ausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.



reits beim Studium der vorhergehenden Versuche aufgestellt worden sind, und obwohl die Durchführung der ganzen Beobachtungsreihe bis zu Ende aus technischen Gründen nicht möglich war, so können wir doch den Charakter der Veränderungen und die Optimalbedingungen des Prozesses bei vier Netzen leicht erraten.

Zusammenfassung.

Unsere Resultate unterscheiden sich im allgemeinen nicht sehr von denjenigen, welche die Mehrzahl der Forscher erzielt hat. Gewisse Unterschiede in der Form der Kurven und der Verteilung der Stickoxyd-Ausbeuten im Zusammenhang mit der Temperatur haben keine prinzipielle Bedeutung und sind nur dadurch bedingt, daß in unserem Falle andere Strömungsgeschwindigkeiten und andere Dickegrade der Kontaktsschicht angewandt wurden als diejenigen, mit welchen z. B. B. Neumann und H. Rose operiert haben ⁴⁾.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 33, 41 [1920].

Drei Netze.

Die Stickoxydausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.

Nr. der Tabellen	Nr. der Versuche	Versuchsdauer in Minuten	Kontaktsystem		Gasgemisch vor dem Kontakt				Gasgemisch hinter dem Kontakt				NO-Konzentration im Gasgemisch in Vol.-Proz.	Leistung				
			Temperatur	des Kontaktes der Luft	Volumen der eintrenden Luft in cm ³ /St.	NH ₃ in Prozent	NH ₃ -Volumen in cm ³ /St.	Gesamtvolume des Gasgemisches in cm ³ /St.	Berührungszeit des Gasgemisches mit dem Kontakt in Sekunden	Volumen des nichtabsorbierbaren Gasgemisches in ccm (fc)	Volumen des absorbierbaren NO in ccm (VNO)	Gesamtvolume des zu analysierenden Gemisches in ccm (fc + VNO)	$\frac{1}{b} - 1,25$	NO-Ausbeute in Prozent	Nach der Theorie	Nach der Analyse		
$P_1 - P_2 = 20 \text{ m}/\text{Min.}$																		
III	3	48	402	200	88,5	4,23	3,91	92,4	0,00048	45 088	1 540	46 628	22,39	73,9	4,46	3,30	8,24	11,7
	6	49	462	208	"	5,55	5,20	93,7	0,00048	55 818	2 676	58 494	16,76	76,9	5,96	4,57	11,40	16,1
	2	55	512	200	"	7,00	6,66	95,2	0,00048	45 462	2 910	48 372	13,03	78,6	7,66	6,02	14,91	21,1
	5	50	569	207	"	8,26	7,96	96,5	0,00047	55 511	4 565	60 077	10,65	81,1	9,36	7,60	18,39	26,0
	9	54	641	200	"	10,40	10,28	98,7	0,00047	54 530	5 090	59 620	8,36	71,4	12,82	9,33	20,93	29,7
	7	58	744	190	"	13,60	13,93	102,4	0,00047	57 870	2 400	60 270	6,10	24,3	16,38	3,98	9,65	13,6
	8	59	745	180	"	13,90	14,29	102,8	0,00047	56 265	2 436	58 701	5,94	24,4	16,96	4,14	9,90	14,0
	$P_1 - P_2 = 30 \text{ m}/\text{Min.}$																	
IV	38	50	386	204	108,1	3,66	4,11	112,7	0,00039	62 860	1 431	53 691	25,90	69,2	3,86	2,67	8,09	11,4
	11	60	498	194	"	6,45	7,45	115,5	0,00039	47 459	2 866	50 325	14,30	80,2	7,08	5,67	17,03	24,1
	21	60	555	200	"	7,70	9,02	117,1	0,00039	44 040	3 400	47 440	11,73	84,3	8,49	7,16	21,68	30,7
	28	55	620	200	"	9,50	11,35	119,4	0,00038	54 750	5 424	60 174	9,27	83,6	10,76	9,01	27,05	38,3
	19	51	727	201	"	12,43	15,35	123,4	0,00038	43 740	3 656	47 396	7,71	50,8	15,60	7,71	22,25	31,5
V	34	60	398	200	125,3	3,78	4,92	130,2	0,00035	49 433	1 366	50 799	25,20	67,8	3,95	2,68	9,48	13,4
	29	40	437	194	"	4,67	6,14	131,4	0,00035	49 126	1 825	50 951	20,18	72,4	4,94	3,58	12,67	17,9
	33	47	478	204	"	5,35	7,08	132,4	0,00034	46 010	2 155	48 165	17,30	77,9	5,73	4,47	15,74	22,3
	42	57	552	205	"	6,91	9,29	134,6	0,00034	44 780	3 145	47 925	13,21	86,6	7,57	6,56	22,95	32,5
	35	50	619	200	"	8,60	11,79	137,1	0,00034	44 980	4 380	49 360	10,38	92,1	9,63	8,87	30,93	43,8
	41	40	623	198	"	8,80	12,09	137,4	0,00034	47 109	4 650	51 759	10,11	91,1	9,97	9,08	31,35	44,4
	36	60	660	200	"	9,68	13,43	138,7	0,00033	43 779	4 618	48 397	9,07	86,7	11,01	9,55	33,20	47,0
	43	50	669	204	"	9,83	13,66	139,6	0,00033	45 155	4 884	50 039	8,91	87,1	11,20	9,76	39,90	48,0
	37	50	732	206	"	11,60	16,26	141,6	0,00033	47 910	5 084	52 944	7,46	71,1	13,36	9,50	32,95	46,7
	$P_1 - P_2 = 40 \text{ m}/\text{Min.}$																	
VI	45	48	382	200	140,0	3,30	4,78	144,8	0,00030	44 735	1 041	45 776	29,05	66,0	3,46	2,29	8,99	12,7
	44	50	478	200	"	5,20	7,68	147,7	0,00030	45 431	2 034	47 465	17,98	77,0	5,65	4,28	16,82	23,9
	46	50	512	195	"	5,92	8,82	148,8	0,00030	44 499	2 518	47 017	15,64	83,5	6,42	5,35	20,90	29,6
	47	45	586	198	"	7,40	11,19	151,2	0,00030	45 302	3 560	48 862	12,26	89,3	8,15	7,28	28,45	40,3
	48	50	623	207	"	8,10	12,34	152,3	0,00030	45 957	4 016	49 973	11,09	89,2	9,01	8,03	31,35	44,4
	49	54	668	203	"	9,33	14,40	154,4	0,00030	45 715	4 820	50 536	9,46	90,2	10,66	9,53	37,02	52,4
	50	50	698	202	"	10,20	15,90	155,9	0,00030	45 774	5 282	51 056	8,55	88,4	10,31	11,69	40,01	56,7
	$P_1 - P_2 = 50 \text{ m}/\text{Min.}$																	

Zwei Netze.

Die Stickoxydausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.

Nr. der Tabellen	Nr. der Versuche	Versuchsdauer in Minuten	Kontaktsystem		Gasgemisch vor dem Kontakt				Gasgemisch hinter dem Kontakt				NO-Konzentration im Gasgemisch in Vol.-Proz.	Leistung				
			Temperatur	des Kontaktes der Luft	Volumen der eintrenden Luft in cm ³ /St.	NH ₃ in Prozent	NH ₃ -Volumen in cm ³ /St.	Gesamtvolume des Gasgemisches in cm ³ /St.	Berührungszeit des Gasgemisches mit dem Kontakt in Sekunden	Volumen des nichtabsorbierbaren Gasgemisches in ccm (fc)	Volumen des absorbierbaren NO in ccm (VNO)	Gesamtvolume des zu analysierenden Gemisches in ccm (fc + VNO)	$\frac{1}{b} - 1,25$	NO-Ausbeute in Prozent	Nach der Theorie	Nach der Analyse		
$P_1 - P_2 = 10 \text{ m}/\text{Min.}$																		
VIII	88	60	542	197	63,0	7,35	5,00	68,0	0,00045	50 253	3 566	53 819	12,36	82,1	8,08	6,63	11,71	16,6
	89	40	604	198	"	8,80	6,08	69,1	0,00044	42 583	4 016	46 599	10,11	87,4	9,01	8,62	15,13	22,5
	87	40	679	200	"	10,90	7,71	70,1	0,00044	43 679	4 826	48 505	7,92	78,6	12,84	9,95	17,28	24,5
IX	80	40	457	200	88,5	5,16	4,81	93,3	0,00032	44 306	1 829	46 135	18,13	71,8	5,32	3,96	9,83	13,9
	79	50	511	204	"	6,28	5,93	94,4	0,00032	39 014	2 158	41 172	14,67	77,1	6,82	5,24	13,05	18,5
	78	40	565	197	"	7,60	7,28	95,8	0,00032	38 676	2 900	41 576	12,91	88,2	7,75	6,97	17,28	24,5
	75	50	619	205	"	8,70	8,46	97,0	0,00031	44 109	4 096	48 205	10,25	87,2	9,75	8,48	21,05	29,8
	81	50	647	200	"	9,60	9,40	97,9	0,00031	41 129	4 162	45 291	9,17	84,4	10,92	9,20	22,62	32,0
	76	45	677	200	"	10,40	10,27	98,8	0,00031	43 725	4 812	48 537	8,36	82,8	11,96	9,91	24,13	34,2
	77	50	748	200	"	12,55	12,66	101,2	0,00031	45 970	4 222	50 192	6,72	56,6	14,85	8,42	20,45	28,9
X	85	45	522	193	108,1	6,65	7,71	115,8	0,00026	40 021	2 279	42 300	13,79	74,2	7,24	5,38	16,30	23,1
	84	44	556	200	"	7,28	8,47	116,6	0,00026	42 141	2 712	44 853	12,48	75,5	8,04	6,30	18,20	25,7
	82	50	624	201	"	8,87	10,51	118,6	0,00026	43 927	3 850	47 777	10,05	81,1	10,00	8,07	24,35	34,4
	83	50	693	205	"	10,57	12,76	120,9	0,00026	47 816	5 204	52 520	8,21	81,3	12,15	9,92	26,65	42,0
$P_1 - P_2 = 30 \text{ m}/\text{Min.}$																		
XI	90	40	614	20														

Vier Netze.

Die Stickoxydausbeuten bei verschiedenen Temperaturen und Gasgeschwindigkeiten.

Nr. der Tabellen	Nr. der Versuche	Versuchsdauer in Minuten	Kontaktsystem		Gasgemisch vor dem Kontakt		Kontakte		Gasgemisch hinter dem Kontakt		NO-Konzentration im Gasgemisch in Vol.-Proz.	Leistung des Gesamtkontaktes an HNO_3 in kg/St.						
			Temperatur	des Kontaktes der Luft	Volumen der eintretenden Luft in cm ³ /St.	NH ₃ in Prozent	NH ₃ -Volumen in cm ³ /Std.	Gesamtvolume des Gasgemisches in cm ³ /St.	Berührungsduer des Gemisches mit dem Kontakt in Sekunden	Volumen des nichtabsorbierten Gasgemisches in cm ³ (fc)	Volumen des absorbierten NO in cm ³ (VNO)							
$P_1 - P_2 = 40 \text{ m}/\text{Min.}$																		
XII	59	48	388	197	125,3	3,40	4,42	129,7	0,00046	46 146	1 159	47 305	28,15	68,9	3,65	2,45	8,66	12,2
	58	48	469	200	"	5,25	6,95	132,3	0,00046	46 369	2 182	48 551	17,80	79,4	5,65	4,49	15,72	22,3
	60	46	582	203	"	7,65	10,38	135,7	0,00046	45 107	3 654	48 861	11,82	88,3	8,45	7,47	26,15	37,0
	61	50	645	209	"	9,05	12,47	137,8	0,00044	45 689	4 394	50 083	9,79	85,8	10,22	8,77	30,45	43,1
	62	50	731	205	"	11,55	16,38	141,7	0,00043	45 023	4 644	49 667	7,40	68,9	13,57	9,35	32,15	45,5
$P_1 - P_2 = 50 \text{ m}/\text{Min.}$																		
XIII	63	50	489	198	140,5	5,4	7,99	148,0	0,00040	49 609	2 427	52 036	17,27	80,5	5,78	4,66	18,32	25,9
	64	40	564	192	"	7,05	10,61	150,6	0,00040	44 963	3 388	48 351	12,87	89,8	7,81	7,01	27,18	38,4
	65	44	604	213	"	7,45	11,28	151,3	0,00039	46 186	3 674	49 860	12,17	89,7	8,20	7,37	28,80	40,7
	66	60	666	206	"	9,25	14,28	154,3	0,00039	46 912	4 928	51 840	9,56	90,8	10,45	9,50	36,90	52,2

Wir können folgendes feststellen:

1. Auf den Verlauf der Ammoniakoxydation üben einen entscheidenden Einfluß aus: a) die Natur der Kontaktsubstanz, b) der Charakter der Reaktionsoberfläche der letzteren, c) die Temperatur, bei welcher der Prozeß sich abspielt, und d) die Berührungsduer des Gasgemisches mit dem Katalysator.

2. Das Temperaturoptimum und die Berührungsduer des Gemisches mit dem Katalysator sind bestimmt durch die Natur der Kontaktsubstanz, den Charakter und die Größe der Reaktionsoberfläche, mit welcher der Katalysator mit den reagierenden Gasen in Berührung kommt, und zum Teil durch die Ammoniakkonzentration im Gemisch. Bei Anwendung von Kontaktsubstanzen mit großer Aktivität und stark entwickelter Berührungsoberfläche verschiebt sich das Intervall der günstigen Temperaturen, sowie die Berührungsduer nach der Seite der Herabsetzung.

3. Die besten Stickoxyd-Ausbeuten sind zu erzielen bei einer Kontaktsubstanz von möglichst großer Aktivität und von möglichst stark entwickelter Reaktionsoberfläche, d. h. in dem Falle, wo das Temperaturoptimum und die Berührungsduer des Gemisches mit dem Katalysator die kleinsten Werte aufweisen; dabei ist natürlich der Einfluß der schädlichen Reaktionen bedeutend herabgesetzt.

4. Die Leistungsfähigkeit des Kontaktes kann sehr beträchtlich erhöht werden. Dies läßt sich erreichen: a) durch Anwendung einer Kontaktschicht von großer Dicke mit entsprechender Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit, b) durch Erhöhung der Ammoniakkonzentration in dem eintretenden Gemisch. In dem einen wie in dem anderen Falle müssen Maßnahmen getroffen werden, um die bei der Reaktion sich ausscheidende überschüssige Wärme aus dem Apparat zu entfernen.

[A. 130.]

Über Umesterung beim Erhitzen von Fettsäureglyceriden mit Harzsäuren.

Von Dr. K. Pistor, Biebrich a. Rh.

(Eingeg. 11.9. 1925.)

Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Öllackbereitung, insbesondere bei der Verkochung von Harzen mit fetten Ölen, sind seit langem Gegenstand theoretischer Erörterungen und praktischer Versuche

gewesen. Trotzdem dieser Prozeß die Grundlage einer bedeutenden Industrie bildet, sind die in der Literatur vorhandenen Arbeiten eigentlich nur spärliche Hinweise auf die verschiedenen Möglichkeiten des Verlaufs. Eine restlose Aufklärung liegt noch in weiter Ferne. Vielleicht können die Versuche, über die ich berichten will, und die im wissenschaftlichen Laboratorium der Harzabteilung der Chemischen Fabrik Dr. K. Albert ausgeführt wurden, zur Erreichung dieses Ziels beitragen.

Abgesehen von kolloidchemischen Vorgängen müssen bei der Einwirkung von Harzsäuren, die einen Hauptbestandteil der meisten Lacke ausmachen, auf die aus Glyceriden, also Estern, bestehenden fetten Öle bei den hohen Verkochungstemperaturen auch rein chemische Umsetzungen stattfinden. Es lag nahe, als erste Möglichkeit einer Reaktion zwischen Triglyceriden und Säuren einen Austausch der Säurereste, eine sogenannte „Umesterung“ anzunehmen. Umesterungsreaktionen sind in neuerer Zeit ausführlich von E. Fischer¹⁾ und besonders von A. Grün²⁾ beschrieben worden. Während E. Fischer die Umesterung an einfacheren Derivaten des Glykols und Glycerins, an Benzoaten, Acetinen, Salicylinen beweist, erörtert Grün die Reaktion an den Glyceriden der höheren Fettsäuren. Grün bezeichnet diese Reaktion direkt als „eine dem Ionenaustausch völlig analoge, wenn nicht identische“. Ähnlich drückt sich auch E. Fischer aus.

Fischer behandelt jedoch ausschließlich die Wechselwirkungen zwischen Estern und Alkoholen — Mono- und Diglyceride sind beides zugleich —, nicht aber die Einwirkung von Säuren auf die Ester. Sinngemäß muß aber auch diese Reaktion dem Ionenaustausch verglichen werden können; auch bei der Einwirkung von Säuren auf Ester wird ein Austausch von Alkyl und Acyl stattfinden können bzw. unter geeigneten Bedingungen sogar stattfinden müssen. Die Synthese von Glyceriden durch Umsetzung von Glycerindisulfat mit Fettsäuren nach Grün ist ein Beispiel hierfür³⁾. Für diese Anschauung eine weitere Stütze zu erbringen, ist mir dadurch gelungen, daß ich die Umesterung zwischen Säuren und Glyceriden in dem praktisch wichtigen Fall der Ein-

¹⁾ B. 53, 1634 [1920].²⁾ B. 54, 290 [1921], dort auch weitere Literaturangaben über Umesterung.³⁾ Grün, B. 38, 2284 [1905].