

Zur Geschichte der Methanolsynthese¹⁾.

von I. G. Farbenindustrie A.-G. Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. 27. Dez. 1926.)

Bezugnehmend auf Seite 164 in der Abhandlung von Herrn F. Fischer stellen wir zur Aufklärung über die Geschichte der Methanolsynthese folgendes fest:

Unsere ersten Arbeiten auf diesem Gebiet behandelten ganz allgemein die Reduktion von Kohlenoxyden mit Wasserstoff unter Druck. Wir fanden in Versuchen, die auf Anfang des Jahres 1913 zurückgehen, daß an Stelle des bis dahin allein erhaltenen Methans flüssige Reduktionsprodukte, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Säuren usw. entstehen. Unsere Versuche führten zu einem generell gehaltenen Patent, dem DRP. 293 787 und den Zusätzen DRP. 295 202 und 295 203. Bereits damals wurde durch eine umfassende wissenschaftliche, nicht veröffentlichte Untersuchung das Vorkommen folgender Verbindungen in dem Reaktionsgemisch festgestellt: Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, cyclische Olefine, Naphthene, Benzolderivate, aliphatische Säuren, Methylalkohol und höhere Alkohole, Ketone und Aldehyde.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet wurden durch den Krieg und seine Aufgaben, namentlich die großtechnische Durchführung der Ammoniaksynthese, beeinträchtigt, aber bald nach dem Krieg wieder energisch aufgenommen, um durch die Oppauer Explosion und durch andere Umstände neue Störungen zu erleiden. Ganz geruht haben sie nie. Daß wir auf diesem Wege zu dem für uns als Rohstoff so wichtigen Methanol zu gelangen suchten, versteht sich von selbst, ebenso wie wir natürlich auch alle anderen einigermaßen aussichtsreichen Wege zur Gewinnung des Methanols studierten, z. B. die pyrogene Zersetzung verschiedener Formiate unter den verschiedensten Bedingungen und das Verfahren von Christiansen (Reduktion von Methylformiat mit Wasserstoff unter Druck).

Vorbereitungen zu neuen Hochdruckversuchsreihen auf dem Gebiet der Methanolgewinnung wurden an zwei verschiedenen Stellen unseres Werkes unabhängig voneinander im Sommer 1922 getroffen, und es wurde mit den Versuchen im Herbst 1922 begonnen. Besonders erfolgversprechende Versuche, bei denen hochprozentiges Methanol aus Kohlenoxyd und überschüssigem Wasserstoff erhalten wurde, gelangen im Ammoniaklaboratorium Oppau nach Versuchen im Oktober und November²⁾), welche Öle ergeben hatten, am 16. und 27. Januar 1923, im Hauptlaboratorium Ludwigshafen am 13. November 1922²⁾ und 17. Januar 1923.

Diese Versuche zeigten sehr rasch weitere Arbeiten, die zu umfassenden Patentanmeldungen und weiterhin zur technischen Durchführung des Methanolverfahrens in Leuna führten. Gleichzeitig wurden die besonderen Bedingungen der Herstellung der höheren Alkohole studiert. Eine diesbezügliche Patentanmeldung ist im Mai 1923 eingereicht worden.

Die Äußerungen und Veröffentlichungen von Herrn F. Fischer haben keinerlei Einfluß auf unsere Arbeiten gehabt.

¹⁾ Vgl. unsere Bemerkung über das Verfahren Patart in der Chemiker-Zeitung „Zur Geschichte der industriellen Synthese des Methylalkohols“. Chem.-Ztg., Bd. 49, S. 463 (1925).

²⁾ Diese Versuche liegen vor dem von Herrn F. Fischer erwähnten Gespräch; sie waren zur Zeit dieses Gesprächs von den Laboratoriumsleitern noch nicht an die Werksleitung weitergegeben worden.

Zur Frage der Verwertung unserer Synthese für die Gewinnung flüssiger Motorenbetriebsstoffe bemerken wir folgendes:

Schon in unserem DRP. 293 787 ist beschrieben, daß man auf dem Wege der Druckhydrierung von Kohlenoxyden zu Kohlenwasserstoffgemischen vom Siedepunkt 20—200° kommen kann, und es ist auf den Erdölcharakter dieser Produkte ausdrücklich hingewiesen. Darin ist somit der Weg zur Erzeugung von Motorenbetriebsstoff aus Kohle auf dem Umweg über das Wasserstoffgas klar vorgezeichnet. Wir sind aber diesen Weg, der uns auch heute nicht der wirtschaftliche Weg zur Verflüssigung der Kohle zu sein scheint, großtechnisch nicht weitergegangen, sondern haben ihn zugunsten eines besseren und wirtschaftlicheren Weges verlassen.

Ludwigshafen a. Rh., 23. Dezember 1926.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Nachschrift

von A. Mittasch.

Aus vorstehenden Darlegungen geht hervor, daß wir schon wesentlich früher als F. Fischer, und zwar überhaupt erstmalig aus Kohlenoxyd-Wasserstoffgemischen auf katalytischem Wege die Körperklassen erhalten haben, die er in seinen Veröffentlichungen von 1923 beschreibt. Im übrigen habe ich in meinem Vortrage Ber. 59 (1926) auf Seite 19 und 29 in Fußnoten auf die Arbeiten von Fischer hingewiesen. Im Text ausführlicher auf diese wertvollen Arbeiten von Herrn Fischer auf dem durch unser Patent 293 787 erschlossenen Gebiete einzugehen, würde ich nicht unterlassen haben, wenn das Thema meines Vortrages beispielsweise „die Methanolsynthese“ oder auch „die katalytischen Arbeiten der B. A. S. F.“ gelautet hätte. Bei der Art und Anlage meines Vortrages (s. Einleitung!) schien mir diese Notwendigkeit nicht gegeben.

Bemerkung zu vorstehender Mitteilung
von F. Fischer.

Hinsichtlich der einzelnen historischen Daten auf dem Gebiete der Hochdruckhydrierung des Kohlenoxyds bestehen zwischen den beiderseitigen Angaben keine Differenzen. Ich kann mich darauf beschränken, den Leser, den die wissenschaftliche Priorität interessiert, zu bitten, den Inhalt der drei Patentschriften aus dem Jahre 1913 mit dem Inhalt der ersten Publikation auf dem in Frage stehenden Gebiete, nämlich mit unserer Veröffentlichung aus dem Jahre 1923, selbst zu vergleichen.

Mülheim-Ruhr, den 19. Januar 1927.

[A. 367.]

Über die katalytische Ammoniakoxydation. III

von LEONID ANDRUSSOW, Berlin.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 20. Okt. 1926.)

In früheren Arbeiten¹⁾ wurde als Ergebnis einer systematischen Untersuchung eine Theorie der katalytischen Oxydation von Ammoniak aufgestellt. Zur weiteren Entwicklung dieser Theorie werden in folgendem neu ausgeführte Versuche beschrieben und die aus der Literatur schon bekannten Tatsachen herangezogen.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 321; B. 59, 458 [1926]; weiter Abhandlung I u. II genannt. Es sind folgende Fehler in Abhandlung I zu berichtigen: S. 321 ¹⁷⁾ Partington, statt Adam; S. 322 die Formel 8) soll lauten:

$2 \text{NH}_3 + 5 \text{NO}_2 = 7 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$,
S. 326, linke Spalte, oben: Kontaktfläche, statt Kontaktflasche.

A. Experimenteller Teil.

1. Verlauf der Oxydation bei großen Gasströmungsgeschwindigkeiten und hohen Temperaturen.

Bei Temperaturen über 1000° kann schon im Gasraume vor dem Kontakt eine Verbrennung von NH_3 zu Stickstoff stattfinden²⁾. Deshalb wurde bei neuen Versuchen von der Vorwärmung des Gasgemisches abgesehen und für ein starkes Temperaturgefälle vor dem Kontakt gesorgt; ist es doch gerade von Interesse, wie der Prozeß unmittelbar am Platinkontakt Netz verläuft. Die in Abhandlung I beschriebenen Versuche wurden bei Temperaturen bis 1000° , Gasströmungsgeschwindigkeiten bis 14 cm/sec und Verweilzeiten am Kontakt bis $\frac{1}{10000}$ Sekunde ausgeführt. Durch Verkleinerung der Dimensionen des Kontaktnetzes bis auf $3,4 \text{ qmm}$ konnte die Oxydation bis zu Verweilzeiten von einigen Millionstel Sekunden verfolgt werden.

Die Versuchsanordnung war die in Abhandlung I beschriebene. Der Kontaktöfen bestand aus einem 100 mm langen Quarzrohr, in das von einer Seite bis in die Mitte ein dünnes 80 mm langes Quarzröhrchen von 2 mm lichte Weite mit einem am Ende angebrachten Platindrahtnetz (3000 Maschen pro Quadratzentimeter, Drahtdurchmesser $= 0,04 \text{ mm}$) hineingeschoben war. Das andere Ende des Rohres war mit einem Schliff versehen. Der Raum zwischen den beiden Rohren reichte gerade aus, um ein $0,1 \text{ mm}$ starkes geeichtetes Pt-PtRh-Thermoelement bis in die Mitte des Kontaktnetzes zu führen, und war von außen mit Siegellack abgedichtet. Es wurde dafür gesorgt, daß das Thermoelement nicht mehrmals mit dem Kontaktnetze in Berührung kam. Die Gase (O_2 und NH_3) traten aus den Stahlflaschen durch geeichte Strömungsmesser in das dünne Röhrchen des Verbrennungsofens. Durch Erwärmen mittels einer Gasflamme wurde das Platinnetz bis zur Zündungstemperatur gebracht und somit der Oxydationsprozeß eingeleitet. Dabei stieg die Temperatur des Platinnetzes entsprechend der in der Zeiteinheit entwickelten Wärmemenge, des O_2 -Überschusses und der Ausstrahlung. Die gebildeten nitrosen Gase wurden in den Abzug geleitet. Nachdem sich ein stationärer Zustand im Apparate einstellte (nach 40–60 Minuten), wurde die Schliffverbindung mit dem Abzug auseinandergenommen, das an dem Schliff kondensierte Wasser durch Erwärmung entfernt und danach die Ausfrier- und Absorptionsröhre angeschlossen (Versuchsdauer 10–30 Minuten). Das Ausfrieren der nitrosen Gase mittels flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff erwies sich als praktisch quantitativ und erleichterte wesentlich die Ausführung einer genauen Analyse.

Spuren von Ammoniak verursachen oft in den nitrosen Gasen eine Bildung von chemischem Nebel³⁾, der durch die Absorptionsgefäß hindurchgeht. Die Nebelteilchen haben einen saueren Charakter und sind als ein Komplex von Salpeter- und salpetriger Säure mit etwas NH_3 und viel Wasser oder Absorptionsflüssigkeit anzusehen. Auch mittels flüssiger Luft sind sie nicht gut ausfrierbar, jedoch befriedigend mittels flüssigem Stickstoff. Leitet man den Nebel durch ein auf etwa 400° erhitztes enges Glasrohr, so werden die Nebelteilchen zerstört und können danach leicht absorbiert werden.

Bei Temperaturen über 1100° können im Kontaktöfen durch etwaige Störungen (z. B. bei plötzlicher Änderung der Gasströmungsgeschwindigkeit) Explosionen auftreten. Dabei führt die große Temperaturerhöhung oft zur lokalen Zerstörung des Katalysatornetzes. Diese und sonstige Defekte des Katalysators führen zum Sinken der NO-Ausbeute und machen sich oft durch Auftreten von NH_3 -Spuren, Nebel oder Flammenkegel bemerkbar. Bei der Erneuerung des Netzes wurde stets das in den Kontaktrohren zerstörte Platin gründlich mittels heißen Königswassers entfernt.

²⁾ Wird ein $\text{NH}_3\text{-O}_2$ -Gemisch am Platinnetz bei hohen Temperaturen verbrannt, so kann man durch Erwärmen des Rohres vor dem Katalysator hervorrufen, daß der Verbrennungsprozeß in das Innere des Rohres hinüberspringt.

³⁾ Über chemischen Nebel siehe: Remy, Ztschr. anorg. Chem. 138, 167 [1924].

Die an einem einzigen Platinnetz ausgeführten Oxydationsversuche (s. Tabelle 1, Fig. 1) ergaben bei Gasströmungsgeschwindigkeiten von 60 – 100 cm/sec (be-

Tabelle 1.

Gasgemisch: NH_3 + Bombensauerstoff (mit etwa 2% N_2).

Kontakt: Platindrahtnetz mit 3000 Maschen auf 1 qcm und Fläche von $3,4 \text{ qmm}$.

T = Temperatur des Kontaktnetzes in Grad C.

Z = Zeit des Kontaktes in 10^{-5} sec , berechnet nach der Formel 1, Abhandlung I.

v_0 = Strömungsgeschwindigkeit in cm/sec (bezogen auf 0° , 760 mm und Trockenheit).

$\text{NH}_3\%$ = Prozentgehalt von NH_3 im Gasgemisch.

NO, NH_3 gefunden = gefundene Mengen in Prozent des angewandten NH_3 .

Nr.	Temperat. Grad	NH_3 Prozent	v_0 cm/sec	Gefunden in NO	NH_3 Prozent	Z 10^{-5} sek.
1	580	28,1	29	74,2	0,15	4,1
2	658	28,1	29	78,5	0,20	3,7
3	784	28,2	53	88,0	0,1	1,7
4	800	28,0	60	86,0	Spur	1,5
5	820	28,0	60	89,0	"	1,5
6	870	28,2	53	87,8	0,1	1,6
7	885	28,0	68	88,6	0,1	1,3
8	908	28,0	59	90,1	Spur	1,4
9	915	28,0	53	90,1	"	1,6
10	980	28,0	68	92,8	"	1,2
11	1003	27,9	68	89,1	"	1,2
12	1140	27,9	68	78,5	"	1,1
13	1174	27,9	68	71,2	"	1,1
14	1105	28,0	123	79,2	"	0,59
15	1106	27,7	123	82,8	"	0,59
16	1120	27,9	123	77,8	"	0,58
17	1224	27,6	123	76,0	"	0,58
18	1246	28,1	122	68,0	"	0,58
19	820	20,0	106	86,2	0,85	0,84
20	860	19,8	106	88,7	0,52	0,83
21	875	20,3	102	85,4	0,80	0,83
22	995	20,3	107	89,0	Spur	0,74
23	1036	20,2	102	84,2	0,20	0,75
24	810	19,8	201	81,4	1,33	0,46
25	896	19,8	198	83,4	1,0	0,43
26	1010	20,1	197	78,3	1,0	0,40
27	940	19,7	310	72,1	1,4	0,26
28	1150	20,2	293	68,0	1,2	0,26
29	873	16,1	540	68,3	2,1	0,16
30	908	16,2	470	74,4	0,8	0,18
31	938	16,4	505	73,4	1,3	0,16
32	930	16,4	575	68,6	1,5	0,15
33	1010	16,6	570	66,0	2,0	0,14

zogen auf 0° , 760 mm und Trockenheit) und bei 1000 bis 1100° eine NO-Ausbeute von 90 – 80% . Mit weiterer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nahm sie ab und betrug z. B. bei 1010° und $v_0 = 570 \text{ cm/sec}$ nur etwa 66% (Kontaktzeit $= 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$); hier erreichte die Menge des unzersetzt gebliebenen Ammoniaks 2% , dagegen wurden bei $v_0 = 68 \text{ cm/sec}$ und 1000° nur Spuren von NH_3 in den nitrosen Gasen gefunden. Führte man die Oxydation bei denselben Bedingungen an drei zusammengelegten Platinnetzen aus (s. Tabelle 2, Fig. 1), so ergab die Analyse eine erheblich höhere Ausbeute an NO (über 95%) und (auch bei größten Strömungsgeschwindigkeiten) nur Spuren von NH_3 . Es muß also angenommen werden, daß bei Versuchen mit einem Platindrahtnetz mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit immer größere Mengen von NH_3 (wie auch vom Zwischenprodukt) den Kontakt unzersetzt passieren und gleich danach im freien Gasraum zu N_2 verbrennen⁴⁾. Je schneller die Gasströmung und je niedriger die Tempe-

⁴⁾ Es sei hier noch erwähnt, daß man, falls im Kontaktnetz ein Loch entsteht (z. B. durch Explosion), deutlich einen aus diesem Loch austretenden Flammenkonus sehen kann; auch zeigt die Analyse eine hohe N_2 -Bildung und Spuren von NH_3 .

ratur, um so mehr NH_3 wird dieser weiteren Verbrennung entzogen.

Eine Berechnung ergibt⁵⁾, daß auf jedes Molekül bei 1000° und Strömungsgeschwindigkeit (v_0) von 570 cm/sec im Durchschnitt etwa 20 Zusammenstöße mit dem Platinnetz stattfinden (bei $v_0 = 100$ cm/sec ≈ 114 Stöße; bei $v_0 = 57$ cm/sec ≈ 200). Jedoch geht wegen ungenügender Feinmaschigkeit des angewandten Netzes und ungleichmäßiger Gasströmungsverteilung ein gewisser, mit der steigenden mittleren Strömungsgeschwindigkeit wachsender Teil des Gases zwischen den Maschen des Platinnetzes hindurch, ohne es zu berühren. Schon bei drei zusammengelegten Netzen wird die Gasströmungsverteilung⁶⁾ so verändert, daß auch bei großen Strömungsgeschwindigkeiten praktisch sämtliche Gasmoleküle mit dem Katalysator in Berührung kommen. Dadurch werden die zu N_2 -Bildung führenden Reaktionen hinter dem Kontakt weitgehend vermindert, was man aus der hohen NO-Ausbeute der in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse ersieht.

Tabelle 2.

Kontakt: drei zusammengelegte Platindrahtnetze.
 NH_3 , O_2 angew. = angewandte Kubikzentimeter in 10 Minuten
(bezogen auf 0° , 760 mm und Trockenheit).

Übriges wie in Tabelle 1.

Nr.	Temperat. Grad	Angew. NH_3	cm ³ O_2	v_0 cm/sec	Gefunden in Prozent	
					NO	NH_3
1	1310	2268	6370	430	87,4	Spur
2	1215	2210	7480	484	91,0	"
3	1160	2184	8576	540	91,9	"
4	1108	2040	8620	530	94,2	"
5	1045	1456	5856	365	95,6	"
6	970	1445	7280	436	97,0	0,1
7	952	1430	7350	438	96,2	0,1
8	896	1230	7060	415	95,2	0,2
9	877	1204	7040	412	96,4	0,27
10	795	1176	8768	500	95,4	1,8
11	773	800	5376	308	94,3	1,0
12	750	735	5024	290	94,7	0,84
13	675	740	6200	347	91,4	1,9
14	665	748	6432	360	87,8	2,1
15	615	560	5090	330	87,5	1,44
16	595	150	256	20	89,0	Spur
17	565	472	4800	263	86,9	1,6
18	495	364	4544	245	84,2	1,5
19	480	230	2530	130	81,0	1,0
20	470	150	1056	60	81,3	0,3
21	440	318	4736	252	61,5	3,1
22	415	150	1056	60	67,0	0,7
23	405	189	2464	122	52,9	1,2
24	390	349	6720	350	30,4	10,4
25	380	230	4730	240	28,4	4,8
26	372	260	6080	317	20,5	11,5
27	370	150	2690	142	29,0	3,1
28	363	224	5150	268	16,5	10,7
29	340	142	2600	137	12,2	3,4

Bei großen Strömungsgeschwindigkeiten konnte der Oxydationsprozeß am dreifachen Netz bis zu 340° verfolgt werden, indem man durch Anwendung immer größerer Sauerstoffüberschusses die Kontakttemperatur herabdrückte. Die mit Temperaturerniedrigung von etwa 700° an langsam abfallende NO-Ausbeute nimmt

⁵⁾ 1 qcm des angewandten Platindrahtnetzes (3000 Maschen pro Quadratzentimeter, Durchmesser 0,04 mm) hat eine aktive Oberfläche von 1,78 qcm. Bei 0° und 760 mm erfolgen im Wasserstoff auf eine Oberfläche von 1 qcm in einer Sekunde etwa $1,1 \cdot 10^{24}$ Stöße (siehe Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, Berlin 1925).

⁶⁾ Bei H. Thoma, Hochleistungskessel, S. 38, Berlin 1921, Julius Springer, wird an Hand von Photographien die Gasströmungsverteilung bei Durchströmen von drei Gittern veranschaulicht.

bei $450-500^\circ$ stark ab. An ihrer Stelle tritt N_2 auf; trotz der großen Strömungsgeschwindigkeit bleibt nur wenig Ammoniak unzersetzt. In Fig. 1 sind die Ergebnisse durch Kurven gleicher Strömungsgeschwindigkeit (v_0 in cm/sec) veranschaulicht und zum Vergleich einige aus Abhandlung I entnommene Kurven aufgezeichnet. Diese geben die Oxydationsversuche mit einem und demselben NH_3 -Luftgemisch bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten wieder.

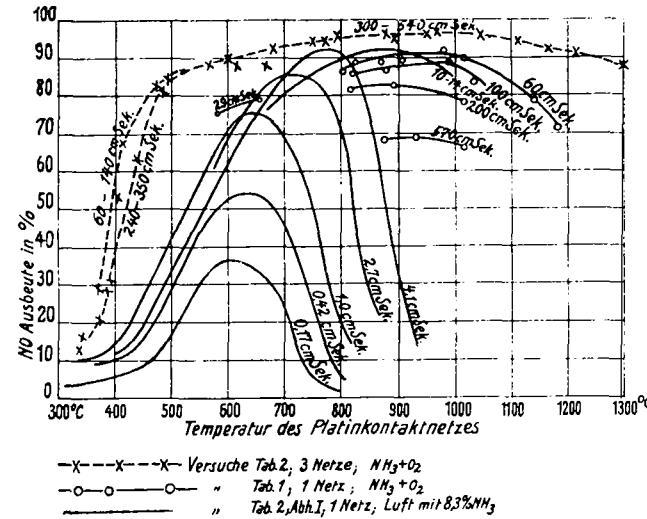


Fig. 1.

Aus den Versuchen kann man unter anderem schließen, daß, entgegen der früheren viel verbreiteten Annahme, die katalytische NH_3 -Oxydation auch bei Temperaturen über $1200-1300^\circ$ fast ausschließlich Stickoxyd liefern kann. Es muß hier durch passende Erhöhung der Gasströmungsgeschwindigkeit und genügend starkes Temperaturgefälle die im Gasraume vor dem Kontakt wie auch die durch den thermischen Zerfall bedingte Stickstoffbildung weitgehend unterdrückt werden. Es ist besonders bei hoher Gasströmungsgeschwindigkeit auf die geeignete Raumverteilung des Katalysators (genügende Anzahl und Feinmaschigkeit der Kontaktnetze) zu achten.

2. Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration und Vergleich mit der Cyanwasserstoffoxydation.

Geht man im angewandten Gasgemisch mit dem Mengenverhältnis des O_2 zu NH_3 herunter, so beginnt unweit von dem Verhältnis $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 1,25$ die NO-Ausbeute zu fallen, wie aus den in Tabelle 3 (Fig. 2) zusammengestellten Versuchen leicht ersichtlich ist. Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie bei denen der Tabelle 1 vorgenommen; jedoch wurde unmittelbar vor dem Aufriegergefäß den Verbrennungsgasen etwas Bombensauerstoff in konstantem Strom zugemischt, um durch die Oxydation des NO das quantitative Ausfrieren zu ermöglichen.

In Abhandlung II wurde gezeigt, daß die katalytischen Oxydationen von NH_3 und HCN weitgehend analog verlaufen; zum weiteren Vergleich dieser beiden Reaktionen werden die Versuche von Hara und Sinozaki⁷⁾ über HCN -Oxydation verwertet und in Fig. 2 aufgezeichnet. Es muß dabei in Rechnung gezogen werden, daß die Verbrennung eines HCN -Moleküls 0,5 Mol O_2 mehr (für die weitere Oxydation des CO zu

⁷⁾ Hara u. Sinozaki, The Technology reports of the Tohoku imp. univ. 5, 71-113; C 1925, II 2124.

CO_2 ; siehe Abhandlung II) als die eines NH_3 -Moleküls benötigt. In Fig. 2 sind ferner Versuche miteinander verglichen, die bei großen Sauerstoffüberschüssen eine gute und gleich hohe Ausbeute an NO ergaben, jedoch bei verschiedenen Bedingungen ausgeführt waren⁸⁾.

Tabelle 3.

Kontakt: ein Platindrahtnetz.

Nr.	Temp. Grad	Angew. ccm		O_2/NH_3	Gefunden in Proz.		v_0 cm/sec
		NH_3	O_2		NO	NH_3	
1	953	448	897	2,0	86,6	Spur	67
2	1025	448	850	1,9	85,2	"	65
3	1010	448	675	1,5	84,1	"	56
4	960	448	630	1,4	76,4	"	54
5	1050	478	560	1,18	56,5	0,1	52
6	1175	449	512	1,15	58,0	0,1	60
7	1305	448	416	0,93	24,7	Spur	43
8	1140	460	433	0,91	26,4	"	45
9	1310	448	380	0,83	14,1	0,1	41
10	1170	480	368	0,76	3,8	3,1	42
11	1076	486	320	0,66	2,1	15,4	40
12	1200	448	256	0,57	0,8	22,9*	35
13	880	457	256	0,56	0,6	31,3	36
14	985	496	260	0,52	0,2	32,0*	38
15	1045	427	224	0,52	0,3	30,1*	33
16	950	448	224	0,50	0,1	33,0*	34
17	1080	427	208	0,49	0,4	33,0*	32
18	985	448	208	0,46	0,3	36,4*	33
19	1390	1400	640	0,40	0,5	35,8*	42

Zieht man ferner die durch sekundäre Einflüsse (wie Verbrennung vor und hinter dem Kontakt und thermischen Zerfall) verursachte N_2 -Bildung (welche mit

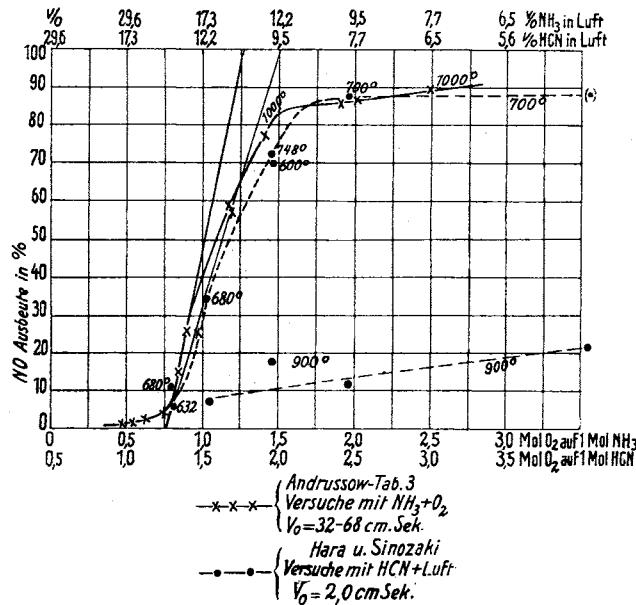


Fig. 2.

steigender Konzentration des NH_3 bzw. des HCN zunehmen kann) in Betracht, so kommt man zu dem Ergebnis, daß der ganze Abfall der NO-Ausbeute zwischen den Grenzbedingungen entsprechend den Bruttoformeln:

- (1) $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ 1,25 Mol. O_2 auf 1 Mol. NH_3
- (2) $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ 0,75 Mol. O_2 auf 1 Mol. NH_3
- (1') $4 \text{HCN} + 7 \text{O}_2 = 4 \text{NO} + 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 1,75 Mol. O_2 auf 1 Mol. HCN
- (2') $4 \text{HCN} + 5 \text{O}_2 = 2 \text{N}_2 + 4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 1,25 Mol. O_2 auf 1 Mol. HCN

stattfindet.

⁸⁾ Hara u. Sinozaki fanden 87,3% NO bei 676°, $v_0 = 2 \text{ cm/sec}$, Luft mit 4% HCN, $\text{O}_2/\text{HCN} = 5$, Platinnetz mit 1540 Maschen pro Quadratzentimeter. (Dieser Versuch ist auf Fig. 2 nicht bezeichnet.) Andrusow: 89,1% bei 1003° und $v_0 = 68 \text{ cm/sec}$; $\text{O}_2 + \text{NH}_3$; $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 2,5$; Platinnetz mit 3000 Maschen pro Quadratzentimeter. Trotzdem zeigen die Kurven Fig. 2 einen analogen Verlauf.

* Es bildet sich auch H_2 .

Es ist ein idealer, von anderen Einflüssen befreiter, rein katalytischer Prozeß denkbar, welcher beim Verhältnis $\text{O}_2/\text{NH}_3 \geq 0,75 \approx 0\%$ NO (also fast nur N_2), bei $\text{O}_2/\text{NH}_3 \geq 1,25 \approx 100\%$ NO und dazwischen eine den Verhältnissen proportionale NO-Ausbeute ergibt (streng stöchiometrische Verteilung nach Formel 1 u. 2). Die gerade Linie, die auf Fig. 2 die Grenzverhältnisse 0,75/0% — 1,25/100% (bzw. für HCN: 1,25—1,75) verbindet, entspricht diesem „idealen“ katalytischen Prozeß und liegt den Versuchsergebnissen sehr nahe; die Abweichungen kann man durch die sekundären Einflüsse erklären. Diese können, wie aus der in Fig. 2 aufgezeichneten 900°-Isotherme⁹⁾ ersichtlich, erheblich sein.

Die nächst denkbare stöchiometrische Gerade: 0,75/0% NO — 1,5/100% NO könnte einem „idealen“ Verlauf der NH_3 -Oxydation nur dann entsprechen, wenn die sekundäre N_2 -Bildung bei den angeführten Versuchen fast gänzlich ausbliebe, was nicht der Fall ist. Vielmehr muß man sagen, daß die eine Bedingung des „idealen“ Prozesses — ganz geringe NO-Bildung bei NH_3 -Überschuß — leicht realisierbar ist, die andere dagegen — fast quantitative Ausbeute an NO bei O_2 -Überschuß — nur unter gewissen Umständen mehr oder weniger erfüllt werden kann.

Bemerkenswert ist die durch den Verbrennungsprozeß hervorgerufene große Temperaturerhöhung des Platinkontaktnetzes. Wie besondere Versuche ergaben, liegt der maximale Temperaturanstieg beim Verhältnis $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 0,75—0,80$; bei Gasströmungsgeschwindigkeit von 110 cm/sec betrug er über 1650°, so daß das Platinnetz zum Schmelzen gebracht wurde.

3. Ammoniakoxydation durch Gegendiffusion.

Wird einem vorgewärmten Sauerstoffstrom nach Durchströmen eines Platinnetzes Ammoniakgas zugesetzt, so erreicht ein gewisser Teil dieses Zusatzgases durch Gegendiffusion den Platinkontakt, an welchem eine Verbrennung stattfindet, die sich in einer Temperaturerhöhung des Kontaktnetzes bemerkbar macht.

Tabelle 4.

Oxydation durch Gegendiffusion.

Das Zusatzgas wurde 2,0—2,2 mm hinter dem Kontaktnetz dem Hauptgase zugemischt.

v_0 Strömungsgeschwindigkeit des Hauptgases (0°, 760 mm).

Nr.	Temp. Grad	Angew. ccm	v_0 cm/sec	Gefunden in Prozent			Verbraucht O_2 Proz.
				O_2	NH_3	N_2	
Hauptgas O_2 — Zusatzgas NH_3							
1	480	810	720	1,3	10,5	39,6	44,9
2	556	810	740	1,3	13,7	33,4	51,8
3	641	810	740	1,3	20,3	25,2	55,5
4	734	820	745	1,3	21,6	20,5	57,9
5	432	2200	740	3,6	14,2	70,6	10,0
6	645	2550	740	4,2	15,0	53,2	31,8
Hauptgas NH_3 — Zusatzgas O_2							
7	536	123	1075	1,7	Spur	94,7	41,4
8	546	480	1075	1,7	"	76,7	39,2
9	530	700	1075	1,7	"	68,6	31,4
10	550	1030	1080	1,7	0,2	59,0	40,8
11	610	360	1105	1,75	Spur	85,1	34,3
12	608	745	1075	1,7	"	66,7	33,3
13	607	1080	1075	1,7	0,2	57,4	32,0
14	761	861	1080	1,7	0,9	54,7	45,4
15	764	1000	1100	1,75	1,3	48,0	50,7
16	757	1360	1060	1,7	2,1	24,9	44,8

⁹⁾ Hara u. Sinozaki (loc. cit.); bei 900°, $v_0 = 2 \text{ cm/sec}$ und 4% HCN betrug die NO-Ausbeute 22%.

Ogleich am Kontakt Sauerstoff im Überschuß zum NH_3 vorliegt, ist die NO-Ausbeute viel geringer als die von N_2 . (Über diesen Befund wird im theoretischen Teil näher diskutiert) (siehe Tabelle 4). Setzt man, umgekehrt, einem NH_3 -Strom hinter dem Kontakt Sauerstoff zu, so bildet sich fast ausschließlich N_2 und, wie bei oben besprochenen Versuchen mit NH_3 -Überschuß, nur Spuren oder geringe Mengen von NO. In beiden Fällen steigt bei ein und derselben Gasströmungsgeschwindigkeit mit der Versuchstemperatur der Zersetzunggrad des NH_3 , sowie die NO-Ausbeute. Bei den in Tabelle 4 gebrachten Versuchen strömte das vorgewärmte Zusatzgas aus acht Quarzcapillaren in der Richtung des Hauptgases und vermischt sich mit ihm; die Austrittsstellen waren gleichmäßig verteilt und 2,0–2,2 mm vom Platinnetz entfernt.

Die Konzentration eines gegen den Strom diffundierenden Gases nimmt nach einer Exponentialfunktion ab, deren Abfall durch das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur Diffusionskonstante bestimmt ist. Ist D die Diffusionskonstante des diffundierenden Gases unter den gewählten Bedingungen, v die Geschwindigkeit des in der Richtung der negativen X-Achse strömenden Hauptgases, c_0 die Konzentration des Zusatzgases an der Eintrittsstelle ($x = 0$), so besteht die Abhängigkeit:

$$c_x = c_0 e^{-\frac{vx}{D}} \quad \begin{cases} \text{für } x = 0, c_x = c_0 \\ \text{für } x = \infty, c_x = 0 \end{cases} \quad (3)$$

Die Formel 3 gilt nur für konstante Gasströmungsgeschwindigkeiten und Temperaturen, sowie bei Ausbleiben von Konvektionsströmen. Diese Bedingungen sind bei den Oxydationsversuchen nicht erfüllt. Es fehlen ferner Daten über die Diffusionskonstante, vor allem ist ihr Temperaturkoeffizient wenig erforscht¹¹⁾. Deshalb dienen die nach der obigen Formel 3 für $D = 1$ berechneten und in Tabelle 5 aufgestellten $e^{-\frac{vx}{D}}$ -Werte nur zur ersten Orientierung.

Tabelle 5.
Werte von $e^{-\frac{vx}{D}}$ bei $D = 1$

v in cm/sec	x in Millimetern			
	2	1	0,1	0,01
1	0.82	0.90	0.99	0.999
5	0.37	0.60	0.95	0.995
10	0.14	0.37	0.90	0.99
50	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	0.60	0.95
100	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	0.37	0.90
500	$3.7 \cdot 10^{-11}$	$1.9 \cdot 10^{-22}$	$6.7 \cdot 10^{-8}$	0.60

Wie man aus der Tabelle ersieht, läßt sich der ganze Konzentrationsabfall des diffundierenden Zusatzgases durch entsprechende Erhöhung der Geschwindigkeit des Hauptgasstromes auf die Strecke eines kleinen Bruchteils von Millimetern zusammendrängen.

¹⁰⁾ Hertz, Ztschr. f. Physik 19, 35 [1921]; Physik. Ztschr. 23, 433 [1922]; die Ausbreitung eines Gases, welches an einem Punkte in einen konstanten Strom des Hauptgases eintritt, kann auch durch die Formel $c_x = \frac{c}{r} e^{-\frac{v \cdot r + x}{2}}$ dargestellt werden,

in welcher der Faktor $\frac{c}{r}$ (c = Konstante, r = Radiusvektor) einer Diffusion im ruhenden Medium entspricht.

¹¹⁾ Die Diffusionskonstante hängt von dem Mischungsverhältnis der Gase ein wenig ab, ist dem Gasdruck umgekehrt proportional und liegt größtenteilsweise bei $0,1 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ für 760 mm und 0° ; die gastheoretische Behandlung der Diffusion ist ungenau, verwickelt und keineswegs abgeschlossen. $D = 1$ entspricht etwa dem Fall O_2 gegen Luft bei 600° und 760 mm.

Aus der Temperaturerhöhung des Kontaktnetzes, die proportional der Menge des zu dem Kontakt hindiffundierten Reaktionssubstrats (O_2 oder NH_3) ist, kann man den Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit auf die Gegendiffusion feststellen. Die vorgenommenen Messungen zeigten, daß die in Tabelle 5 berechneten Werte bei den Verbrennungsversuchen annähernd anwendbar sind; jedoch scheinen die Verhältnisse viel komplizierter zu sein. (Auf die Wiedergabe des Versuchsmaterials an dieser Stelle sei verzichtet.) Die Wichtigkeit der Diffusion für den direkten Oxydationsprozeß wird im theoretischen Teil näher besprochen.

B. Theorie und Schlußfolgerungen.

1. Im Gegensatz zu den statischen Versuchen in ruhenden Gasen, bei welchen die konzentrationsausgleichende Wirkung der Diffusion und Konvektion sich in allen Richtungen als wichtiger Faktor bemerkbar macht, wird bei den Versuchen in strömenden Gasen mit steigender Gasströmungsgeschwindigkeit die Diffusion (und Konvektion) nach der einen Seite verhindert. Jedoch zeigen die Versuche, wie auch die Berechnungen nach Formel 3, daß auch bei großen Gasströmungsgeschwindigkeiten ($v = 10 - 50 \text{ cm/sec}$ und darüber) die Gegendiffusion eine nicht unwesentliche Rolle spielen kann. Ferner verläuft die NH_3 -Oxydation an Platin in der Regel mit so enormen Geschwindigkeiten (der Größenordnung nach unter 1 Millionst Sek., siehe Tabelle 1), daß die NH_3 -Konzentration auf dem Wege eines Bruchteils eines Millimeters praktisch bis auf Null herabsinkt. (Ausnahmen bestehen bei niedrigen Temperaturen, extrem großen Strömungsgeschwindigkeiten, oder bei Kontaktten mit geringerem Katalysatorgehalt.)

Ein scharfer Konzentrationsabfall des Reaktionssubstrats (NH_3, O_2), das Vorhandensein des Reaktionsprodukts und Zwischenprodukts in den zum Katalysator zuströmenden Primärgasen und die wenig definierten Temperaturverhältnisse — sind bei der Deutung des NH_3 -Oxydationsvorganges stets zu berücksichtigen.

Einer mathematischen Behandlung steht diese Kompliziertheit des Vorganges entgegen, zumal hier drei Reaktionsgruppen zu unterscheiden sind: 1. die eigentlichen Verbrennungsprozesse am Katalysator, 2. die Reaktionen im Gasraume vor und hinter dem Kontakt und 3. der thermische Zerfall.

Je nach den Bedingungen können diese oder jene Reaktionsarten das Übergewicht gewinnen oder fast ganz ausbleiben. Durch systematische Änderung der maßgebenden Faktoren kann ihr Einfluß eliminiert werden. Gerade die extremsten Bedingungen sind dabei von Interesse, da eine Theorie des ganzen Vorgangs auf diese Anhaltspunkte sich stützen muß.

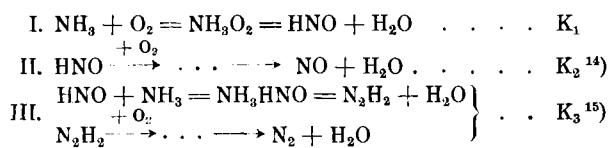
Bei der katalytischen Verbrennung von NH_3 , wie auch von HCN , $(\text{CN})_2$ und anderen Stickstoffsubstanzen („gebundenem Stickstoff“), findet man im Reaktionsprodukte in je nach den Versuchsbedingungen wechselnden Verhältnissen den an Sauerstoff gebundenen Stickstoff und freien, molekularen Stickstoff. Der Gleichgewichtszustand liegt bei den Bedingungen der Verbrennung ganz überwiegend auf der Seite des molekularen N_2 , so daß alle zu ihm führenden Reaktionen als praktisch nicht umkehrbare angesehen werden müssen¹²⁾. Ferner ist die Vermutung, die Reaktion gehe

¹²⁾ Die früheren Befunde (siehe z. B. Kaiser, Ann. d. Chem. 29, 281), daß man bei NH_3 -Oxydation mittels Luft deren Stickstoff zum Teil binden kann, erwiesen sich sehr bald als ein Irrtum, zu dem die fehlerhafte Analyse oder zu geringe Abschätzung der angewandten NH_3 -Menge verleitet hatte. Bei

über freie Stickstoffatome (siehe Abhandlung I), in energetischer Hinsicht schwer annehmbar¹³⁾.

Der Weg von NH_3 zu NO , wie auch umgekehrt bei dem Reduktionsvorgang von NO zu NH_3 , führt vielmehr durch stickstoffsauerstoffhaltige Zwischenprodukte (es sind also die Reaktionen des „gebundenen“ Stickstoffs). Und da in den Reaktionsprodukten weder Hydroxylamin, noch Hydrazin, auch nicht bei niedrigen Temperaturen, wo sie verhältnismäßig beständig sind, nachgewiesen werden konnten (siehe Abhandlung I, S. 326), so wurde in Abhandlung I das bis jetzt noch nicht isolierte und sehr unbeständige Nitroxyl (HNO) als Hauptzwischenprodukt der NH_3 -Oxydation vermutet.

2. Nimmt man zunächst die Nitroxylhypothese als richtig an, so kann der Verlauf der Ammoniakoxydation am Katalysator durch folgende Reaktionen, unter Berücksichtigung ihrer Geschwindigkeiten (K_1 , K_2 , K_3), erklärt werden:



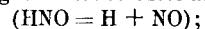
Diese Reaktionen können nebeneinander verlaufen¹⁶⁾ und ihr Schnelligkeitswettstreit, wie auch die Konzentrationsverhältnisse und die räumliche Konzentrationsverteilung, bedingen das Ergebnis. Es muß ferner, um die Versuchsergebnisse zu erklären, angenommen werden, daß die Geschwindigkeit (K_1) der

genauer Bestimmung findet man stets unter 100% den angewandten gebundenen Stickstoff in dem Reaktionsprodukt.

¹³⁾ Es ist doch für die Spaltung in freie Atome 263 000 Cal. für N_2 , 162 600 für O_2 ; 100 000 Cal. für H_2 und 187 000 Cal. für NO erforderlich (siehe Birge u. Sponer, Physikal Review [2] 28, 259 [1926]).

¹⁴⁾ Die NO -Bildung kann bei der Reaktion II auf verschiedenem Wege gedacht werden (siehe Abhandlung II), z. B. $2\text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{NO}$, $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$; $2\text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \dots \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{HNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_2$ u. a.

Die Tatsachen sprechen mehr für die erste Auffassung, wie auch für die sehr plausible Annahme, daß an der Katalysatoroberfläche eine Abspaltung von Wasserstoffatomen stattfindet



die Kontaktfläche wird durch die Einwirkung von Sauerstoff stets vom Wasserstoff befreit und nur bei Mangel an Sauerstoff tritt eine teilweise Sättigung auf (es braucht dabei nur an einer Schicht atomarer Dicke gedacht zu werden). Hier kann man sich den Anschauungen von Langmuir, Polanyi u. a. anschließen.

¹⁵⁾ Die Vereinigung zu NH_3HNO kann auch im freien Gasraume außerhalb des Wirkungskreises des Katalysators stattfinden. Es ist möglich, daß das Diimid, N_2H_2 , leicht in $\text{N}_2 + \text{H}_2$ zerfällt. Das gebildete H_2 reagiert mit großer Geschwindigkeit mit O_2 (bei O_2 -Mangel kann die Vereinigung durch Hindiffundieren zu den Primärgasen stattfinden; die katalytische Knallgasverbrennung vollzieht sich bekanntlich mit enormer Geschwindigkeit und man kann annehmen, daß sie sogar etwas schneller verläuft als die Reaktion I); der Wasserstoff kann auch reduzierend auf N_2H_2 unter Rückbildung von NH_3 wirken. Jedenfalls konnte im Endprodukt der Reaktion meist kein H_2 nachgewiesen werden; das bei hohen Temperaturen und großen NH_3 -Überschüssen gefundene H_2 kann auf das Konto des thermischen Zerfalls gesetzt werden.

¹⁶⁾ Z. B. kann die Reaktion III auch bei großer Gasströmungsgeschwindigkeit (v) schon vor der Bildungsstelle des HNO stattfinden; wie aus Tabelle 5 ersichtlich, kann bei $v = 500 \text{ cm/sec}$ durch Gegendiffusion in 0,01 mm Entfernung von der Bildungsstelle des HNO beträchtliche Konzentration von ihm vorhanden sein.

Nitroxylbildung bedeutend größer ist als die der Reaktion II und III [also $K_1 > K_2, K_1 > K_3$].

Bei Überschüssen von NH_3 ($\text{O}_2/\text{NH}_3 < 0,75$) wird der Sauerstoff zunächst schnell für die Bildung von HNO verbraucht, so daß die Reaktion II ausbleibt und das Zusammentreffen des HNO mit NH_3 , also die Reaktion III, das Übergewicht gewinnt. Jedoch bilden sich auch bei kleinen O_2 -Konzentrationen stets geringe Mengen NO , die bei hohen Temperaturen etwas zunehmen (vielleicht entsprechend dem Wachsen des Verhältnisses $K_2 : K_1$, mit Steigen der Temperatur).

Ist O_2 im Überschuß ($\text{O}_2/\text{NH}_3 > 1,25$), so fällt am Katalysator die NH_3 -Konzentration infolge der schnellverlaufenden Reaktion I bis ins Minimale, die Reaktion III findet in sehr geringem Umfang statt (da $K_1 >> K_3$) und das gebildete Nitroxyl wird weiter nach Reaktion II zu NO oxydiert. Diese NO -Bildung kann nur unter gewissen Bedingungen weitgehend quantitativ sein. Zunächst muß ihre Geschwindigkeit (und somit auch die des Nitroxylverbrauchs) groß sein. Wäre das Konzentrationsgefälle des Nitroxyls (und das ist bei niedrigen Temperaturen der Fall) nicht scharf, so müßte ein beträchtlicher Teil von ihm dem zum Kontakt herantretenden NH_3 entgegendiffundieren und die Stickstoffbildung veranlassen.

Die Tatsache, daß man über 97% Ausbeute an NO in wenigen Millionsteln einer Sekunde erreichen kann, spricht für den außerordentlich schnellen Verlauf der Reaktionen I und II und für die kurze Lebensdauer des Nitroxyls. Jedoch ist hier, wie aus dem ganzen Versuchsmaterial hervorgeht, eine Unterdrückung der Gegendiffusion (und dadurch der Reaktion III) durch Anwendung genügend großer Gasströmungsgeschwindigkeit notwendig.

Für die Ermittlung der Temperaturkoeffizienten der Reaktionen I und II müssen bei der Kompliziertheit des Vorganges spezielle systematische Untersuchungen vorgenommen werden. Aus dem vorhandenen Material kann man nur ersehen, daß, je nach den Bedingungen, von etwa 600—400° an mit sinkender Temperatur die NO -Ausbeute unter allen Umständen fällt und die Verbrennung immer mehr zu N_2 führt. Dieses läßt sich durch Schwächung der Wirksamkeit des Katalysators erklären; die Reaktionsgeschwindigkeiten K_2 (insbesondere) und K_1 reichen nicht aus, um einen genügend scharfen Konzentrationsabfall des HNO , wie auch des NH_3 , hervorzubringen und dadurch wird das Zustandekommen der Reaktion III begünstigt; auch kann das am Katalysator nicht verbrauchte später Nitroxyl im freien Gasraume in Stickstoff, Wasser und Sauerstoff zerfallen.

Führt man die NH_3 -Oxydation mittels reinem Sauerstoff statt Luft aus, so kommt man in der Regel zu etwas größeren NO -Ausbeuten und der Anstieg der N_2 -Bildung beginnt bei niedrigeren Temperaturen. Jedoch viel ausschlaggebender als die O_2 -Konzentration ist für den ganzen Prozeß das Verhältnis O_2 zu NH_3 : Unter $\text{O}_2/\text{NH}_3 = 0,75$ bildet sich bei allen bis jetzt erforschten Bedingungen fast ausschließlich Stickstoff, nur oberhalb 1,25 kann die NO -Bildung nahezu quantitativ erfolgen. Zwischen diesen Verhältnissen findet eine proportionale Verteilung der Ausbeute an NO und N_2 statt (siehe näheres: Teil A, Abschnitt 2).

3. Obgleich die Reaktionen am Katalysator überwiegend schneller verlaufen, als die Reaktionen im Gasraume, muß man bei hohen Temperaturen die mit deren Steigen wachsenden Umsätze vor (und, bei ungenügender Konzentration oder ungünstiger Verteilung des Katalysators, auch hinter) dem Kontakt in Betracht

ziehen. Vor allem sind die von der Katalysatorzone dem primären Gasgemisch entgegendiffundierenden reaktionsfähigen Produkte (z. B. HNO, oder Reaktionsknäuel, Ionen, angeregte Moleküle usw.) von Bedeutung. In Abschnitt 3 des experimentellen Teiles wurde gezeigt, daß durch Gegendiffusion beträchtliche Mengen des Zusatzgases umgesetzt werden können und daß die Dichte des gegen den Strom diffundierenden Gases nach einer exponentiellen Funktion abnimmt. Nimmt man die Kontaktfläche als Zusatzstelle an, so gilt für die räumliche Verteilung der HNO-Konzentration vor dem Kontakt in erster Näherung die Formel 3 (siehe oben), jedoch nur bei Temperaturen, bei welchen die Reaktionsgeschwindigkeit im Gasraume nicht zu hoch ist und die durch die Reaktion verursachte Konzentrationsänderung auf dem Diffusionswege kompensiert wird. (Ist das nicht der Fall, so muß die Konzentration schärfer als nach Formel 3 abfallen.) In jedem Volumenelement vor dem Kontakt läßt sich also für die Reaktion III die Formel anwenden:

$$-\frac{d[HNO]}{dt} \approx K_T \varrho_0 e^{-\frac{vx}{D}} [NH_3] \quad (4)$$

(K_T bedeutet die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion III im Gasraume bei T° ; ϱ_0 ist die Konzentration des HNO am Kontakt ($x=0$), ihr Wert ist unbestimmt, jedoch für einen stationären Vorgang konstant; übrige Bezeichnungen wie in Formel 3.)

Ist ferner die Temperatur und die NH_3 -Konzentration praktisch konstant (wie z. B. bei $[NH_3] \gg [HNO]$), so wird im Volumenelement $dx dy dz$ pro Zeiteinheit

$$-d[HNO] = Konst. \varrho_0 e^{-\frac{vx}{D}} dx dy dz \quad (5)$$

umgesetzt. Integriert man über den ganzen Raum bei verschiedenen v , so kann man ein Bild über den Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit v auf dem Umsatz vor dem Kontakt gewinnen.

In der Regel sind die Bedingungen viel komplizierter: Temperaturgefälle, Änderungen der NH_3 -Konzentration, Konvektionsströme, katalytischer Einfluß der Röhrenwände usw. Es ist ersichtlich, daß eine Störung in der Gasströmung den Vorgang besonders bei geringen Gasströmungsgeschwindigkeiten sofort beeinflussen muß (es ändern sich ϱ_0 , T usw.) und es unter Umständen lange dauern kann, bis sich wieder ein stationärer Zustand einstellt. Dadurch kann zum Teil die große Streuung der Ergebnisse, die sogar innerhalb einer Versuchsreihe vorkommt, erklärt werden.

In der Kontaktzone ist die räumliche Verteilung des Ammoniaks und des Zwischenprodukts (HNO) sehr kompliziert. Sind a die in der Zeiteinheit durchströmten NH_3 -Mole, X die im Gasraume vor, hinter und in der Kontaktzone nach der Reaktion III gebildeten N_2 -Mole und X' die vom thermischen Zerfall betroffenen NH_3 -Mole, so bilden sich pro Zeiteinheit am Kontakt $Y = a - (X + X')$ Mole HNO. (In den Fällen, wo nur geringe N_2 -Mengen entstehen, kann man ungefähr $Y = a$ annehmen.) Da das HNO sich bedeutend schneller bildet, als es verbraucht wird (wie oben angenommen, ist $K_1 > K_2$), so muß man mit beträchtlichen HNO-Konzentrationen rechnen, wenn auch auf einem Gebiet, das von sehr kleinen Dimensionen sein kann¹⁷⁾. Bei einem stationären Vorgang (konstante v_0 , O_2/NH_3 , T , Ausstrahlung usw.) stellt sich im Kon-

¹⁷⁾ Wird z. B. Ammoniak mit Sauerstoffüberschuß in einer engen Platincapillare bei nicht zu großer Gasströmungsgeschwindigkeit oxydiert, so ist längs dem Capillarkanal folgende Konzentrationsverteilung möglich: Einer scharfen Konzentrationsabnahme des NH_3 (einer schnellen Bildung von HNO nach Reaktion I) folgt ein weniger scharfes Konzentrationsgefälle

taktraum eine konstante Konzentrationsverteilung ein, welche als Ergebnis des Einflusses von zahlreichen Faktoren angesehen werden muß. Für jedes Raumelement $dx dy dz$ gelten die Differentialgleichungen des chemischen Umsatzes. Die Integration über den ganzen in Betracht kommenden Raum ergibt den Gesamtumsatz pro Zeiteinheit, welcher sich aus den Messungen bestimmen läßt. Jedoch ist solche Auswertung bei den vorhandenen Messungen wegen der sehr komplizierten und undefinierten Bedingungen nicht möglich. Vielleicht gelingt es, den Prozeß unter viel einfacheren Bedingungen durchzuführen, die Konzentrationsverteilung annähernd zu bestimmen, und somit die K_1 , K_2 , K_3 , deren Verhältnisse oder andere Faktoren zu berechnen.

Die statischen Versuche, welche stets geringe Mengen NO liefern, entsprechen dem Grenzfall $v = 0$. In Fig. 1 veranschaulicht die Kurve der niedrigsten angewandten Strömungsgeschwindigkeit $v_0 = 0,17 \text{ cm/sec}$, die den Versuchen mit ruhenden Gasen am nächsten steht, die große Stickstoffbildung, welche zum großen Teil auf die Reaktionen im Gasraume vor dem Kontakt zurückzuführen ist. Mit der Unterdrückung der Gegendiffusion steigt die NO-Ausbeute. Jedoch kommt bei schneller Gasströmung ein neuer Faktor hinzu: das NH_3 wird am Katalysator nicht vollständig oxydiert und seine Verbrennung vollzieht sich erst im Gasraume hinter dem Kontakt¹⁸⁾ unter Bildung von N_2 . Dadurch wird der Kurvenverlauf komplizierter; die Kurven schneiden sich, wie man aus Fig. 2 ersieht. Bei einer Vermehrung der Katalysatorschicht (z. B. Anwendung von drei Netzen statt eines; siehe Versuche Tabelle 2, Fig. 1) können immer größere Gasströmungsgeschwindigkeiten angewandt werden, ohne eine Verminderung der NO-Ausbeute hervorzurufen.

Als Gegensatz zu der direkten katalytischen NH_3 -Oxydation kann im gewissen Sinne die im Teil A, 3 beschriebene (Tabelle 4, Versuche 1—6) NH_3 -Verbrennung durch Gegendiffusion angesehen werden. Die am Katalysator entstehenden Zwischenprodukte werden durch den Gasstrom verhindert, in der Wirkungssphäre des Katalysators zu verbleiben und in die NH_3 -freie Zone zu diffundieren; sie reagieren dann zum größten Teil mit den zum Kontakt herantretenden NH_3 -Molekülen. Die Gasreaktionen werden also durch diese Anordnung sehr begünstigt; und, obgleich hier die Oxydation in strömenden Gasen und bei großen O_2 -Überschüssen sich vollzieht — sind die NO-Ausbeuten unbedeutend und sogar geringer als bei statischen Versuchen. Dieser Befund spricht dafür, daß die Reaktion II ausgesprochen kataly-

des HNO (oder -Steigen des NO; nach Reaktion II). Es entsteht eine Zone, die beträchtliche (je größer K_1 zu K_2 , um so größere) HNO-Konzentrationen enthält; jedoch müssen die Zonen-Dimensionen sehr klein sein, da die Reaktionen sehr schnell verlaufen. Die Schärfe der Konzentrationsgefälle ist auch von der Gasströmungsgeschwindigkeit abhängig. Gelingt es, eine Methode ausfindig zu machen, um die Breite der Reaktionszone zu messen, so wird man vielleicht imstande sein, die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses als deren Funktion darzustellen. Bei Arbeiten mit nicht genügend feinmaschigem Platinnetz wird dieses Bild viel komplizierter, da das gebildete HNO von der Platinoberfläche in den Gasraum entweicht und — wie auch NH_3 — zwischen den Maschen eine mehr oder wenig lange Strecke durchläuft, ohne mit dem Platin in Berührung zu kommen.

¹⁸⁾ Es ist auch leicht möglich, daß das Nitroxyl den Katalysator unzerstört passiert und später im Gasraume in N_2 , H_2O und O_2 zerfällt; z. B. nach: $2 HNO = H_2N_2O_2 = N_2 + H_2O_2$. Die Bildung von N_2O ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

tischer Natur ist und im freien Gasraume nur in geringen Maße stattfindet.

4. Eine andere Quelle für die Stickstoffbildung liegt in dem bei hohen Temperaturen (etwa von 550° an; siehe Abhandlung I) auftretenden tiefgreifenden Zerfall der mit dem Katalysator in Berührung kommenden Molekülen. Betrachtet man die NH₃-Oxydation an einer sehr dicken Katalysatorschicht (z. B. an mehreren zusammengelegten feinmaschigen Platindrahtnetzen), so kann man hier zunächst drei (nicht scharf abgegrenzte) Zonen unterscheiden. In der ersten sehr schmalen Zone (bei Atmosphärendruck und nicht zu hoher Strömungsgeschwindigkeit beträgt sie nur kleine Bruchteile von Millimetern) vollzieht sich der Konzentrationsabfall von fast sämtlichem NH₃ und vom größten Teil der Zwischenprodukte (HNO); in der zweiten ebenfalls sehr schmalen Zone ist hauptsächlich NO vorhanden und in dem übrigen breitesten Teil des Kontakts hat man ausschließlich mit dem thermischen Zerfall des NO zu rechnen. Wie in Abhandlung I gezeigt wurde, ist NO im Vergleich zu dem leicht zersetzbaren NH₃ recht stabil; jedoch ergaben die Versuche mit reinem NO bei sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeiten einen beträchtlichen Zersetzunggrad (z. B. 31,3% bei $v_0 = 0,145 \text{ cm/sec}$, $z = 0,06 \text{ sec}$ und 983°); bei großen Strömungsgeschwindigkeiten, kleinen Verweilzeiten und bei Verdünnung (mit H₂O, O₂, N₂) ist die NO-Zersetzung viel geringer. Die Vergrößerung (oder Verminderung) der Katalysatorschicht ist fast ausschließlich für die dritte Zone (der schwächeren N₂-Bildung) von Bedeutung. Deshalb konnten z. B. Pascal und Decarri è re¹⁹) auch mit 3–24 mm langer Platinkontaktschicht bei 700–800° gute NO-Ausbeute erzielen.

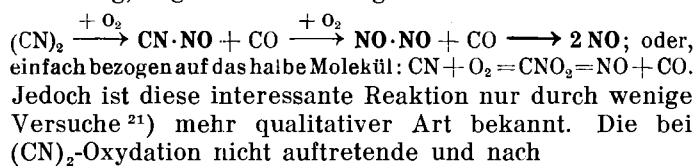
Im allgemeinen vermindert sich die thermische N₂-Bildung mit der Vergrößerung der Gasströmungsgeschwindigkeit; jedoch müssen hier die Verweilzeiten in jeder Zone einzeln und besonders alle Faktoren berücksichtigt werden, die auf die Verbreiterung der beiden ersten Zonen wirken.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde aus den in Abhandlung I angegebenen Daten die thermische Stickstoffbildung, welche bei den Oxydationsversuchen bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten zu erwarten wäre, annähernd abgeschätzt und mit den tatsächlich gebildeten Stickstoffmengen verglichen (siehe Abhandlung I, Isothermen der Fig. 6). Der Vergleich zeigte, daß allein durch den thermischen Zerfall die Verluste an gebundenem Stickstoff auch bei der Annahme örtlicher Überhitzung nicht erklärt werden können. Vielmehr ist ein großer Teil dieser Verluste auf die Reaktionen im freien Gasraume vor dem Katalysator zurückzuführen.

5. Die mit Hilfe der Nitroxylhypothese gewonnenen Betrachtungen und Schenata bleiben übrigens bestehen, auch wenn man statt Nitroxyl andere Zwischenprodukte im Verlaufe der Hauptreaktion annimmt (auch Reaktionsknäuel, Ionen, angeregte Moleküle). Die Schemata wurden unter Annahme, daß der Sauerstoff fast ausschließlich molekular in die Hauptreaktionen eintritt, aufgestellt; diese Annahme wird auch durch den Ausfall der Hydroxylaminstufe gestützt. Es sind jedoch, besonders bei niedrigen Temperaturen, Nebenreaktionen sekundärer Bedeutung nicht ausgeschlossen (z. B. geringe Bildung der undersalpetrigen Säure H₂N₂O₂; siehe Abhandlung I).

Die weitgehende Analogie in der NH₃- und HCN-Oxydation, wie auch die katalytische Reduktion des

NO²⁰) konnte in Abhandlung II unter Annahme des Nitroxyls als Zwischenprodukt plausibel gemacht werden. Auch die Oxydation von Cyan verläuft an Platin unter Bildung von NO; dabei sind, analog der HCN-Verbrennung, folgende Stufen möglich

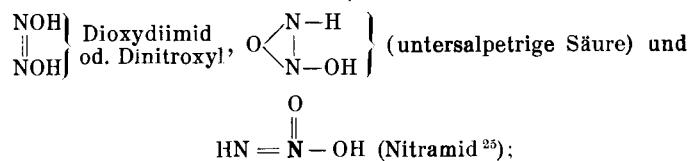


$NH_3 + O_2 \rightarrow NH + H_2O_2$ oder $HCN + O_2 \rightarrow NH + CO_2$ mögliche Bildung von NH ist also für die NO-Bildung nicht notwendig.

Trotz vieler in der Literatur bekannter Bemühungen ist bis jetzt HNO (wie auch N₂H₂) nicht isoliert, noch sind seine Existenzbedingungen festgestellt. Es sind jedoch in organischen Nitrosoverbindungen²²) seine Derivate und im Angelischen Dioxyammoniak sein Hydrat bekannt.

Partington²³) verwirft die in Abhandlung II aufgestellte Nitroxylhypothese in der Meinung, daß Nitroxyl sofort in N₂O zerfallen muß. Diese sehr verbreitete Auffassung ist wenig berechtigt. Schon Angeli nimmt an, daß der Entwicklung von N₂O zweifellos die Bildung von undersalpetriger Säure vorausgeht. Bei den Bedingungen der NH₃-Oxydation kann ihre Bildung und danach auch Zerfall in N₂O praktisch vollkommen ausbleiben. Man kann auch nicht ohne weiteres die Vorgänge in wässrigen Lösungen bei niedrigen Temperaturen auf die Gasreaktionen bei höheren Temperaturen übertragen; hier können ganz andere Möglichkeiten auftreten, z. B. neuerdings wurde von Briner, Meine und Rothen²⁴) bei Untersuchung des thermischen Zerfalls von N₂O zwischen 700–1400° eine Bildung von NO beobachtet, welche mit steigender Temperatur zunimmt und 20% betragen kann.

Eine Vereinigung zweier HNO-Moleküle ist bei deren beträchtlichen Konzentrationen im Reaktionsort recht wahrscheinlich. Es sind hier mehrere mögliche Strukturen zu unterscheiden, z. B.:



²⁰) Das nach der Reaktion III entstehende Diimid N₂H₂ kann dabei durch H₂ zu NH₃ reduziert werden und somit dessen Ausbeute vergrößern.

²¹) Wehrheim, Dissertation, Darmstadt (1910).

²²) In Analogie zu der Reaktion III kombinieren sich die Nitrosoverbindungen mit primären Aminen zu Azoverbindungen, also zu Derivaten des Diimids.

²³) Nature 117, 590 [1926]. Wie auch Partington später selbst berichtet (Nature 117, 756), ist das von ihm aufgestellte Schema der Nitrohydroxylaminsäurebildung fehlerhaft. Es ist nicht notwendig, diese Säure (deren Bildung man übrigens aus HNO denken kann: $2 HNO + O \rightleftharpoons N_2H_2O_3$ oder $HNO + HNO_2 \rightleftharpoons N_2H_2O_3$) für die Hauptbildung von NO bei der NH₃-Oxydation verantwortlich zu machen. Aus der Literatur ist vielfach bekannt, daß die Zersetzung von Stickstoffsauerstoffverbindungen sehr komplizierter Natur sind und daß je nach den Umständen N₂, N₂O, NO, HNO₂ usw. auftreten; so kann Nitrohydroxylaminsäure, statt NO, N₂O liefern, und umgekehrt, die undersalpetrige Säure, statt in N₂O, in NO zerfallen. (Diese Säuren sind in Form ihrer Salze bekannt.)

²⁴) Helv. chim. Acta 9, 409; 8, 923 [1925].

²⁵) Das Nitramid, auch H₂N₂O₂, (siehe Thiele und Lachmann Ann. 288, 273 [1895]; 296, 100 [1897]) eine recht

diese zeigen verschiedene Spaltungsmöglichkeiten (siehe z. B. Fußnote ¹⁸⁾).

Ferner ist N_2O wegen seiner großen Wasserlöslichkeit ohnehin schwer zu fassen; um seine Ab- oder Anwesenheit in den Produkten der NH_3 -Oxydation festzustellen, bedarf es spezieller Versuche; diese sind in der Literatur nicht bekannt.

Baudisch und Mayer ²⁰⁾ erhielten beim Versuch gasförmigen HNO nachzuweisen stets nur die Spaltungsstücke NO und H_2 .

Unter den oben besprochenen Gesichtspunkten wurde die ganze über die NH_3 -Oxydation vorhandene Literatur ²¹⁾ kritisch durchgesehen, ohne auf Widersprüche mit den Beobachtungen zu stoßen, und es konnten die verschiedenen scheinbar einander widersprechenden experimentellen Befunde in Einklang gebracht werden (siehe z. B. die Zusammenstellung der „optimalen“ Temperaturen und die Fig. 1 in Abhandlung I). Meistens wurde der wesentliche Einfluß der Gasströmungsgeschwindigkeit wenig berücksichtigt ²²⁾.

Die Gesetzmäßigkeiten der am Platin verlaufenden NH_3 -Oxydation können auf andere Metalle der Platingruppe übertragen werden. So besteht nach den Untersuchungen von Decarrièr ²³⁾ eine weitgehende Ähnlichkeit in der Wirkung von Platin, Palladium und ihren Legierungen. Duparc, Wenger und Urfer (loc. cit.), die jedoch unter wenig definierten Versuchsbedingungen arbeiteten, heben die gute Wirksamkeit von Rhodium-Asbest vor; von Interesse ist der geringe Rh-Gehalt in dem angewandten Asbestkontakt, die besten NO-Ausbeuten wurden bei 0,1% Gehalt an Rh (bei Anwendung von Pt-Asbest dagegen bei 3% Pt) erzielt, bei geringerem Gehalt nimmt die NO-Bildung schnell ab.

Die zahlreich vorgesetzten Metallocyd-Kontaktsubstanzen können im Vergleich mit reinem Platin als Kontakte von geringerer Wirksamkeit oder von kleinem Gehalt am eigentlichen Katalysator angesehen werden. Jedoch kann ihre Wirksamkeit durch verschiedene Zusätze und zweckmäßige Herstellung sehr gehoben werden. So hat die B. A. S. F. aus dem Eisenoxyd-Wismutoxydkatalysator einen betriebsfähigen Konkurrent zu dem Pt-Kontakt geschaffen. Die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse der Verbrennungsversuche mit oxydischen Kontaktsubstanzen ²⁴⁾ lassen sich mit Hilfe der oben aufgestellten Theorie erklären.

Zusammenfassung ²⁵⁾.

Die früheren Ammoniakoxydationsversuche am Platin wurden mit Sauerstoffgemischen bis zu Temperaturen von 1300°, Strömungsgeschwindigkeiten von 570 cm/sec und Kontaktzeiten von Millionst Sekunden ausgedehnt. Auch bei 1200° und mehr kann die Stickoxydausbeute an drei zusammengelegten Platindrahtnetzen 90% übersteigen.

beständige feste Substanz, zerfällt in wässrigen Lösungen in Stickoxydul und Wasser [siehe Brönsted u. Pedersen. Ztschr. phys. Chem. 108, 185 (1924)].

²⁶⁾ B. 46, 117 [1913].

²⁷⁾ Zu der in Abhandlung I gebrachten Literaturzusammenfassung seien hier, außer den schon oben zitierten, noch folgende Arbeiten erwähnt. Wyld, Chem. Age 4, 150 [1921]; Limson und Russel, Journ. Soc. Chem. Ind. 41, 37 [1922]; Maljarewsky, Ztschr. angew. Chem. 38, 1113 [1925].

²⁸⁾ In vielen Arbeiten fehlen die Angaben über die lineare Gasströmungsgeschwindigkeit und Kontaktanordnung.

²⁹⁾ Bull. Soc. Chim. France (4) 25, 489 [1919]; 35, 48 [1924].

³⁰⁾ Siehe: Maxted, Journ. Soc. Chem. Ind. 36, 777 [1917]; Neumann u. Rose, Ztschr. angew. Chem. 33, 51 [1920]; Pigott, Journ. Amer. Soc. Chem. 43, 2034 [1921].

³¹⁾ Vergleiche nach Abhandlung IV. B. 60, 536 [1927].

Die Abhängigkeit des Verbrennungsprozesses von dem Mengenverhältnis des Sauerstoffs zu Ammoniak wurde untersucht und die bei kleinen Gasströmungsgeschwindigkeiten wichtige Rolle der Gegendiffusion, die zur Stickstoffbildung im Gasraume vor dem Katalysator führt, durch spezielle Versuche festgestellt.

Es wurde versucht, den komplizierten Verlauf der Verbrennung im ganzen untersuchten Gebiet zu deuten. Dabei wurden besonders die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeiten und die räumliche Konzentrationsverteilung berücksichtigt.

Die Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität zu Berlin ausgeführt. Dem Leiter des Instituts Prof. Dr. M. Bodenstein bin ich zu bestem Dank verpflichtet. [A. 301.]

Versuch einer Theorie der katalytischen Ammoniakverbrennung

von MAX BODENSTEIN.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 6. Nov. 1926.)

In der vorstehenden Abhandlung kommt Andrusow zu dem Schluß, die Vorgänge bei der katalytischen Ammoniakverbrennung seien so kompliziert, daß es noch sehr vieler Arbeit bedürfen würde, um sie zu klären und zu einer befriedigenden mathematischen Beschreibung des Ganzen zu gelangen. Daß der Prozeß ein ungewöhnlich verwickelter ist, darüber ist kein Zweifel möglich, und ebenso ist sicher, daß eine Theorie, die ihn im einzelnen beherrscht, noch nicht aufzustellen ist. Aber ich glaube, daß man die Grundzüge einer solchen Theorie doch auch heute schon entwickeln kann, daß sich die vorhandenen Beobachtungen zwanglos in diese einordnen lassen, und daß sie zu einer Reihe von Folgerungen führt, die unschwer durch den Versuch zu prüfen sind.

Um durch den Wirrwarr der Tatsachen hindurchzufinden, ist es nötig, den Prozeß zu idealisieren, und dann zu untersuchen, wie aus vernünftigen Gründen die beobachtbaren Tatsachen von diesem Ideal abweichen müssen. Das Ungewöhnlichste an der Ammoniakverbrennung ist zweifellos, daß nicht, wie es sonst bei chemischen Umsetzungen geschieht, bei zunehmenden Reaktionszeiten die Ausgangsstoffe allmählich verschwinden und den Reaktionsprodukten Platz machen, sondern daß, von Versuchen abgesehen, die unter extremen Bedingungen angelegt sind, stets das gesamte Ammoniak verschwunden ist, und die Resultate sich nur dadurch unterscheiden, daß entweder mehr in Stickoxyd oder mehr in Stickstoff übergegangen ist.

Zur Deutung dieser Tatsachen hat Andrusow eine Reaktionsfolge angenommen, in der zuerst aus Sauerstoff und Ammoniak am Katalysator der Stoff HNO sich bildet



der dann weiter mit Ammoniak Stickstoff und, sei es für sich, sei es mit Sauerstoff, Stickoxyd liefert.

Ich glaube nun, daß eine ausführliche Diskussion dieser Gedanken zu den genannten Grundzügen einer Theorie des Vorgangs auch heute schon berechtigt, und möchte das im folgenden darlegen.

Zunächst die Annahme des HNO . Das wäre das Anhydrid eines Dioxyammoniaks $NH(OH)_2$, eines Stoffes, der bei Zimmertemperatur realisiert worden ist, und deswegen nicht undenkbar. Dieselben Dienste leistet übrigens dieses Dioxyammoniak selbst, wie sich ohne weiteres aus dem Folgenden ergeben wird.