

Carmody, Ind. Engin. Chem. 24, 1125 [1932]. — (109) Reisner, Petrol.-Ind. Aserbeidschan 12, Nr. 4, 58 [1932]. — (110) Markowitsch u. Pigulewski, Refiner nat. Gasoline Manufacturer 11, 256, 303, 348 [1932]. — (111) Herr (Gerr), Pipik u. Meshebowskaja, Petrol.-Ind. Aserbeidschan 12, Nr. 2, 15 [1932]; Refiner nat. Gasoline Manufacturer 12, 70 [1933]. — Holzmann, Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 245 [1931]. — Park, Matières grasses, Pétrole Dérivés 23, 9375 [1931]. — (112) Conine, Oil Gas Journ. 31, Nr. 45, 66 [1933]. — (113) U. S. Bureau of Mines. Repts. Invest. 3143. Smith, Grandone u. Rall, Nat. Petr. News 23, Nr. 43, 69 [1931]. — (114) Bibb, Ind. Engin. Chem. 24, 10 [1932]. — (115) Hawk, Golden, Storch u. Fieldner, ebenda 24, 23 [1932]. — (116) Nat. Petrol. News 23, Nr. 31, 45 [1931]. — (117) Frolich u. Wiewezich, Ind. Engin. Chem. 24, 13 [1932]. — (118) Clark, ebenda 22, 439 [1930]. — (119) Moore, ebenda 24, 21 [1932]. — (120) Goecke, Öl u. Kohle 1, 105 [1933]. — (121) Francis, Ind. Engin. Chem. 23, 612 [1931]. — (122) Podbielniak, Brit. Pat. 380 220; Oil Gas Journ. 30, Nr. 46, 68 [1932]. — (123) Guthrie u. Higgins, Nat. Petr. News 24, Nr. 12, 27 [1932]. — (124) Saal u. Verver, Welterdöltagung, London 1933, ref. Chem. Fabrik 6, 868 [1933]. — (125) Iselin, Chim. et Ind. 21, Nr. 2 bis, 265 [1929]. — Louis, Welterdöltagung, London 1933, ref. Chem. Fabrik 6, 368 [1933]. — (126) Bridgeman u. Aldrich, S. A. E. Journ. 27, 93 [1930]. — (127) Reid, Nat. Petr. News 20, Nr. 34, 25 [1928]. — A. S. T. M. Committee D—2, 1932, S. 393. — (128) Bataafsche Petroleum Maatschappij, Journ. Inst. Petr. Technologists 18, 716 [1932]. — (129) Eaton u. Porter, Ind. Engin. Chem. 24, 819 [1932]. — (130) Kraussold, Petroleum 28, Nr. 3, 1 [1932]. —

(131) Ubbelohde; Höppler; Steiner; Duffing, Welterdöltagung, London 1933, diese Ztschr. 46, 567 [1933]. — Erk, Öl u. Kohle 1, 74 [1933]. — (132) Vgl. Ubbelohde, Zur Viscosimetrie, Berlin 1934, Verlag Mineralölforschung, Berlin W 8. — (133) Lederer, I. P. K.-Druckschrift 18 664, Beilage zu Petroleum 28, Nr. 49 [1932]. — (134) Zu beziehen durch Sommer u. Runge, Berlin-Friedenau, Bennisenstr. 24/25. — (135) Larson, S. A. E. Journ. 28, 321 [1931]. — Hersey u. Snyder, Journ. Rheology 3, 298 [1932]. — Arveson, Ind. Engin. Chem. 24, 71 [1932]. — (136) Faragher, Morrell u. Levine, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 2, 18 [1930]. — (137) Manning u. Shepherd, Dep. of Scientific and Ind. Research, Fuel Research, Technical Paper Nr. 28, London 1930; Journ. chem. Soc. London 1929, 1014. — (138) Garner, Journ. Inst. Petr. Technologists 14, 699 [1928]. — (139) Tropsch u. Simek, Mitt. Kohlenforsch.-Inst. Prag 1931, 62. — (140) Winterfeld, Dissertation Univ. Berlin 1933. — Holde, Kohlenwasserstoff-öle u. Fette, Berlin 1933, S. 518. — (141) Birch u. Scott, Ind. Engin. Chem. 24, 49 [1932]. — (142) Galle u. Böhm, Erdöl u. Teer 8, 76, 91 [1932]. — (143) Hugel u. Krassilchik, Chim. et Ind. 23, Sonder-Nr., 203 [1930]. — (144) Grote u. Krekeler, diese Ztschr. 46, 106 [1933]. — (145) Kiemstedt, Brennstoff-Chem. 13, 310 [1932]. — (146) Welterdöltagung, diese Ztschr. 46, 566 [1933]. — (147) K. O. Müller, Consolati, Frank u. Meyerheim, Erdöl u. Teer 8, 525, 540, 557 [1932]. — (148) Gruse, Welterdöltagung, Chem. Fabrik 6, 368 [1933]. — Bandle, Öl u. Kohle 1, 76 [1933]. — (149) Kelly, Journ. Inst. Petr. Technologists 15, 495 [1929]. — (150) Welterdöltagung, diese Ztschr. 46, 566 [1933]. — Schmidt, Öl u. Kohle 1, 63 [1933]. — (151) Broeze, Journ. Inst. Petr. Technologists 18, 569 [1932]. — [A. 11.]

## Das Verhalten von Eisenkatalysatoren im Temperaturgebiet 250–450° gegen Leuchtgas oder ähnliche Gase.

Von Prof. Dr. ALFONS KLEMENC und Dr. JOHANN RUPP.

(Eingeg. 22. Dezember 1933.)

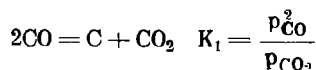
I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung, der Universität Wien.

Leuchtgas oder die heute als Gebrauchsgas in Verwendung stehenden Gasmischungen sind keine im Gleichgewicht befindlichen Systeme, es ist in ihnen eine Reihe chemischer Reaktionen thermodynamisch möglich, welche im Bereich niedriger Temperaturen mit einer fast vollkommenen Abnahme des Kohlenoxydgehaltes verbunden sein können. Diese Reaktionen im Leuchtgas bieten ein Problem, zu dem Chemiker und Technologen immer wieder hingezogen werden, bis es gelingen wird, eine Lösung zu finden, die allen gestellten wirtschaftlichen Anforderungen entspricht.

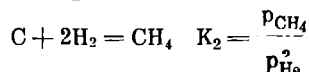
Da die Gase Äthylen, Acetylen, Benzol usw. (die schweren Kohlenwasserstoffe) sich einer reversiblen Gleichgewichtseinstellung entziehen, müssen diese bei Berechnungen außer Betracht bleiben. Es wird angenommen, daß sie sich an Katalysatoren nicht verändern (siehe weiter unten).

Folgende Reaktionen sind möglich:

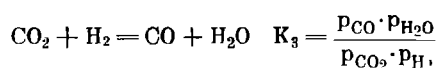
1. Zerfall des Kohlenoxyds:



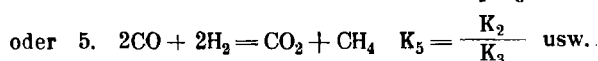
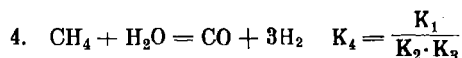
2. Die Methanbildung:



3. Das Wassergasgleichgewicht:



Die in diesen Reaktionen vorkommenden Molekelarten müssen auch untereinander im Gleichgewicht sein. Z. B.



Die abgerundeten Werte sind: (400°)  $K_1 = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_2 = 31,6$ ,  $K_3 = 0,066$ ; ein Anfangsgas (A-Gas) muß nach Einstellung des Gleichgewichtes bei 400° auf Grund dieser Beziehungen folgende Zusammensetzung als Endgas (E-Gas) haben:

	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	% Kon-	Heiz-
A-Gas:	0,17	0,03	0,19	0,03	0,45	0,12	0,01	—	4150
E-Gas:	Null	0,14	0,33	0,036	0,34	0,145	0,01	17	4713

A-Gas- u. E-Gas-Druck 1 at, Zusammensetzung in Partialdrucken.

Bei einem Katalysator, der gegen alle drei Reaktionen ideal wirkte, sinkt der Kohlenoxydgehalt bei 400° auf praktisch Null herab; einen solchen Katalysator kennen wir allerdings noch nicht. Der Vorgang selbst wäre vom technischen Standpunkt betrachtet auch dann noch sehr weit vom Ideal entfernt, da außerdem die Kontraktion und die Änderung der Gasdichte zu berücksichtigen sind; hier soll lediglich ausgeführt werden, wie sich gewöhnliches Leuchtgas in einem bestimmten Temperaturbereich gegen verschiedene den Kohlenoxydgehalt herabsetzende Eisenkontakte verhält.

Durch Eisenkontakte wird das Kohlenoxyd nach Gleichung 1 zerstört, der Kohlenstoff nach Gleichung 2 wieder als Methan aufgenommen (R. Schenck, Hoffmann, S. Kodama, Matsubara); sie vermögen die Einstellung des Wassergleichgewichtes (Gleichung 3) wirksam zu beeinflussen, und schließlich beschleunigen sie auch die direkte Methanbildung aus Kohlenoxyd<sup>1)</sup> (Franz Fischer, Sabatier).

Aus Gleichung 5 ersieht man, daß eine Volumverminderung um 50% des Ausgangsvolumens eintritt, die Verbrennungswärme des gebildeten Methans jedoch ist nur 22% geringer als die Summe der Verbrennungs-

<sup>1)</sup> Siehe die Abhandlungen Franz Fischer mit H. Tropsch, P. Diltthey in Brennstoff-Chem. 6, 265 [1925], und folgende Jahrgänge der gleichen Zeitschrift.

wärmen der Gase links vom Gleichheitszeichen. 1 m<sup>3</sup> der linken Gasmischung hat einen berechneten oberen Heizwert von etwa 3060 cal, 1 m<sup>3</sup> der rechten etwa 4740 cal. Die Aussichten, den Kohlenoxydgehalt des Leuchtgases durch chemische Prozesse herabzudrücken, sind also nicht ungünstig, zumal ja auch noch sämtliche Prozesse unter positiver bzw. geringer negativer Wärmetönung im günstigen Temperaturintervall in der gewünschten Richtung ablaufen.

### Zusammenfassung.

Es wird das Verhalten von Leuchtgas bei Gegenwart einfacher Eisenkontakte im Temperaturgebiet um 300 bis 450° studiert.

Es erfolgt ein Rückgang des Kohlenoxydgehaltes und eine Steigerung des Methangehaltes. Die Eisenkontakte können von verschiedener Art sein, sie wirken alle in gleicher Richtung. Ihre Ermüdung aufzuheben oder sie zu regenerieren, ist durch einfache Prozesse bisher nicht gelungen.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren ist genügend groß. In endgültigen Versuchsreihen ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 500 l/h ( $F = 81,6 \text{ cm}^2$ ) nach Durchtritt von etwa 140 m<sup>3</sup> noch ausgesprochene Wirksamkeit festgestellt worden, so daß auf etwa 1 m<sup>3</sup> umgesetztes Gas etwa 10 g Katalysator gekommen sind. Es muß betont werden, daß die Frage des Katalysatorträgers kaum behandelt worden ist, ihre Lösung könnte das Reaktionssystem noch günstiger gestalten.

Die Ergebnisse liegen soweit gut, daß sie als Grundlage dienen können, das schwierige Problem der Minderung des Kohlenoxydgehaltes in Gebrauchsgasen zu lösen.

Zum Schluß möchten wir der Direktion der Wiener städtischen Gaswerke für das fördernde Interesse an diesen Untersuchungen danken. Ebenso danken wir dem Zentrallaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. in Oppau für die Überlassung größerer Mengen Eisen-carbonyl und Carbonyleisen.

### Experimenteller Teil.

Bezeichnungen: A-Gas: Zusammensetzung des verwendeten Gases. — E-Gas: Zusammensetzung des verwendeten Gases nach dem Passieren des Katalysators. — S.K.: Schwere Kohlenwasserstoffe. — w = Strömungsgeschwindigkeit mm/s;  $w = vT'/FT$ ; v ist das Volumen Gas, das pro Sekunde bei gleichem äußeren Druck bei der absoluten Temperatur T des Raumes durch die Reaktionsröhre vom Querschnitt F (in den Versuchen ist  $F \approx 3,8 \text{ cm}^2$ ) bei der Reaktionstemperatur T' durchgesandt wird.

Die Gasanalysen sind nach den üblichen technischen Methoden ausgeführt worden; die Zusammensetzung der Gasmischungen ist in Volumprozenten angegeben. Die Reaktionen sind teils in elektrischen, teils in gasgeheizten Öfen ausgeführt worden. Regelung der Temperatur und Messung mit Thermoelement erfolgten in bekannter Weise.

Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden mit geprüften Gasuhren über Wasser gemessen, die Kontraktionen<sup>2)</sup> experimentell, durch Ablesung zweier Gasuhren bei Zimmertemperatur vor und nach Passieren des Ofens.

Das verwendete Leuchtgas ist direkt den Leitungen des Institutes entnommen worden. Trocknung erfolgte nur in gewissen Versuchsreihen.

a) Carbonyleisen. Es wurde untersucht, ob auf geeigneter Unterlage niedergeschlagenes Eisen aus der Gasphase (sehr rein durch Zersetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  nach dem Verfahren der I. G.) bereits imstande ist, eine  $\text{CO-H}_2$ -Mischung katalytisch zu beeinflussen. Mit Hilfe der Gasmischung, die eine Waschflasche mit flüssigem Eisencarbonyl passierte, wurden bei etwa 400–500° verschiedene Träger mit Eisen beladen; nach einigen Stunden wurde die Waschflasche entfernt und nun das Gas

<sup>2)</sup> Die Kontraktionen sind in Volumprozenten angeführt. % Kontraktion =  $100 - V'$ , wenn V' das Volumen bedeutet, das 100 Volumteile nach dem Passieren des Reaktionsraumes einnehmen.

allein über die Träger geleitet. Das Ergebnis einiger Versuche (Träger Quarzsplitter,  $t = 460^\circ$ ):

	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w
A-Gas . . . .	6,9	92,6	—	—	—
E-Gas I . . . .	7,8	85,8	1,2	3,4	15
E-Gas II . . . .	2,2	90,6	0,4	4,3	15
E-Gas III . . . .	4,0	89,4	1,8	2,0	45

Das sich schwammig abscheidende Eisen war an Quarzsplittern am wirksamsten. Eisenspäne sind unwirksam. Carbonyleisenwolle gibt keine günstigen Ergebnisse.

b) Eisenpulver C. Es ist das von der I. G. zur Verfügung gestellte Produkt direkt verwendet worden. Auf 200 cm<sup>3</sup> Katalysatorraum 50 g Eisenpulver.  $t = 450^\circ$ .

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w	% Kontraktion
A-Gas . . . .	2,0	2,2	16,2	45,0	19,0	—	—
E-Gas . . . .	6,1	0,4	4,3	42,6	28,4	15	(23)
E-Gas . . . .	6,2	0,3	6,8	45,4	27,0	180	(15)

Das Ergebnis ist gut; unerwünscht ist die Zerstörung auch der schweren Kohlenwasserstoffe, ebenso die mit der Reaktion einsetzende Abscheidung des Kohlenstoffes, da dieser den Katalysator verdünnt.

Manches Eisen wird erst nach längerer Aufbewahrung wirksam; wir vermuten Bildung von bestimmten Oxydhydraten auf der Oberfläche des Pulvers. Es läßt sich jedoch jedes Eisenpulver durch Behandlung mit Aluminiumsalzen aktivieren.

c) Aktiviertes Eisenpulver. Es wird Eisenpulver C mit einem Zehntel seiner Gewichtsmenge Aluminiumchlorid versetzt, mit wäßriger Ammoniaklösung (besser noch Natronlauge) behandelt, nach der Dekantation sehr gut gewaschen und in Luft bei 120–130° getrocknet. 50 g Katalysator in 250 cm<sup>3</sup> Raum.  $t = 450^\circ$ .

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w
A-Gas . . . .	2,7	3,0	13,5	37,0	22,4	—
E-Gas . . . .	6,5	0,4	5,9	36,5	29,9	50
E-Gas . . . .	6,0	0,5	6,4	34,4	30,8	50

Die Wirksamkeit ist noch bei einem Gas mit einem  $\Sigma \text{H}_2$ -Druck von einigen Hg-mm die gleiche; anscheinend wirkt der Wasserstoffgehalt des Gases entgiftend<sup>3)</sup>.

Synthetische Katalysatoren. Besonders vorteilhaft sind Eisenoxyd-katalysatoren, da sie in dem günstigen Temperaturbereich Kohlenwasserstoffe, also vor allem Methan, nicht verbrennen (Neumann<sup>4)</sup>).

1. Ein bei geringem Zusatz von Aluminiumchlorid gefälltes Ferrihydroxyd wirkt hauptsächlich in der Richtung der Kohlenoxydzerersetzung (Gl. 1); mischt man dagegen Eisenpulver bei, so erhält man günstige Ergebnisse: die Kohlenoxydzerersetzung wird beibehalten und die Methanbildung ganz wesentlich gesteigert. — Katalysatormenge 50 g in 250 cm<sup>3</sup> Raum.  $t = 450^\circ$ .

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w
A-Gas: . . . .	4,2	2,0	17,2	47,2	18,8	—
E-Gas: . . . .	12,5	0,3	5,2	41,7	25,8	37 Ferrihydroxyd (aktiviert)
E-Gas: . . . .	9,7	0,5	6,7	41,7	28,5	42 Carbonyleisen C + Ferrihydroxyd

2. Als Ausgangsmaterial<sup>5)</sup> dient ein Nebenprodukt der Bauxitverarbeitung, das in der Leuchtgasindustrie als Lux-Gasreinigungsmasse verwendet wird. Die Wirksamkeit ist gering, steigt aber bei Zusatz kleiner Kupferoxydmengen (2–3%) für alle Reaktionsrichtungen. Katalysatoren dieser Art bezeichnen wir im allgemeinen mit dem Zeichen RM/Cu. Für möglichst feine Verteilung des Produktes ist zu sorgen. — Katalysatormenge 23 g in 250 cm<sup>3</sup> Raum.  $t = 450^\circ$ .

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w	% Kontraktion
A-Gas: . . . .	4,2	2,4	15,5	37,8	21,6	—	—
E-Gas: . . . .	8,7	0,5	5,8	38,8	31,7	128	12

In diesem als Beispiel herausgegriffenen Versuch strömten 1700 l Gas über den Katalysator, welcher nach Umsetzung dieser Menge noch den Kohlenoxydgehalt bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit beibehalten.

<sup>3)</sup> Siehe z. B. F. Fischer u. P. Dillthey, Brennstoff-Chem. 8, 391 [1927]; 9, 24 [1928].

<sup>4)</sup> Ztschr. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 39, 672 [1933].

<sup>5)</sup> Das Produkt stammte aus Deutsch-Lissa bei Breslau und ist uns durch die städtischen Gaswerke in Wien zur Verfügung gestellt worden.

mungsgeschwindigkeit auf etwa 9% herunterdrückte. Katalysatoren dieser Art altern, auch wenn sie nicht arbeiten; also nicht Kohlung allein — welche niemals zu vermeiden ist — braucht schuld am Nachlassen der Wirksamkeit zu sein<sup>6)</sup>. Ähnliche Eigenschaften zeigt ein Raseneisenerz z. B. aus Thon-Grafenstein in Kärnten; es kann nach Zusatz von 2–3% Kupferoxyd die oben beschriebene Wirksamkeit erlangen.

3. Die Untersuchung der arbeitenden Eisenkatalysatoren hat ergeben, daß sie im Zustande ihrer besten Arbeitsfähigkeit hauptsächlich aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bestehen; reines Ferrihydroxyd oder reines Eisen zeigten keine oder nur sehr geringe Wirksamkeit. Dieser Befund wird bestätigt durch den Versuch mit synthetischem  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fällung einer Eisensalzlösung  $\frac{\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 0,58$  mit etwa 2 n-Natronlauge). Ein derartiges Produkt wirkt schon bei 260° in ausgezeichneter Weise; nach Zusatz von 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erhält man folgende Durchschnittswerte (Katalysatormenge 40 g in 250 cm<sup>3</sup> Raum):

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	h	t°
A-Gas:	3,5	2,4	13,6	45,1	20,2	—	—
E-Gas:	5,2	3,2	8,7	45,2	21,2	1	260
	6,4	2,0	4,8	41,9	24,2	2	300
	5,5	2,1	6,9	43,5	25,6	10	295
	5,5	2,0	7,2	45,4	25,4	23	290
	7,1	2,2	6,9	44,3	24,9	30	320
	6,4	2,2	8,9	43,5	24,7	48	340
	6,2	2,2	8,4	42,9	24,1	56	340
	5,6	2,2	9,5	45,0	22,0	72	350

Aktiviert Ferrihydroxyde zeigen also zu Beginn keine katalytische Wirkung bzgl. Methanbildung, auch die schweren Kohlenwasserstoffe werden nicht merklich angegriffen, hingegen ist starke Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlensäure zu beobachten (Reduktionsperiode). Nach der Reduktion setzt die Induktionsperiode ein, bei welcher der Katalysator immer aktiver wird, bis ein Scheitelwert erreicht wird. Diese Induktionsperiode ist bei den verschieden hergestellten Katalysatoren verschieden. Nach der Induktionsperiode tritt eine allmähliche Anreicherung an Eisencarbid ein und im gleichen Schritt eine unerwünschte Kohlung und Rückgang der Methanbildung.

Einfluß der Temperatur: Das wirksamste Temperaturgebiet, unter den gegebenen experimentellen Bedingungen und den angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten, für die gewünschte Reaktionsrichtung liegt bei 280 bis 450°. Die Eisenkatalysatoren beginnen im allgemeinen schon bei tieferen Temperaturen zu arbeiten; nach einiger Zeit muß man aber, um gleichen Umsatz zu erreichen, die Temperatur steigern. Möglichst tiefe Temperaturen gebieten die schweren Kohlenwasserstoffe, die Methanbildung verlangt höhere Temperatur.

Katalysator RM/Cu.

	CO <sub>2</sub>	S.K.	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	t°	w
A-Gas:	3,7	2,6	0,4	16,2	45,2	18,6	13,3	—	—
E-Gas:	8,8	1,2	0,3	5,9	40,3	26,8	16,7	350	75
	8,4	0,6	0,3	4,9	37,9	30,9	17,0	450	75

Einfluß der Ofenlänge und der Strömungsgeschwindigkeit: Das Gas passierte nacheinander zwei Öfen (I 80 cm, II 50 cm lang). Die Proben nach dem ersten und nach dem zweiten Ofen zeigten, daß der Kohlenoxydumsatz bzw. die Methanbildung der Ofenlänge nicht völlig proportional ist.

Aktiviertes Carbonyleisen + synth. K. Katalysator 30 g in 200 cm<sup>3</sup> Raum. t = 450°.

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ofen	w
A-Gas:	3,7	2,6	16,2	45,2	19,6	—	—
E-Gas:	7,2	1,0	6,1	33,6	31,8	I. u. II	65
	8,6	1,0	5,6	38,2	29,1	I	

<sup>6)</sup> Ob „Arbeiten“ den Katalysator ständig wirksam erhält, läßt sich nämlich nicht ohne weiteres behaupten, denn die Verdünnung durch die Kohlung ist unkontrollierbar, doch spricht vieles dafür, daß Alterung auf jeden Fall eintritt.

Demnach nimmt mit längerem Weg die Methan- ausbeute zu; bezüglich der Kohlenoxydverminderung macht bei gut arbeitenden Katalysatoren die Ofenlänge wenig aus, da die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit groß ist.

Als Beispiel für den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit w diene folgende Tabelle:

Katalysator: Eisenpulver + synth. Eisenoxyd. t = 450°.

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w
A-Gas:	3,7	2,6	15,2	45,2	18,6	—
E-Gas:	10,2	0,6	3,8	36,1	31,4	33
	8,4	0,5	5,5	39,0	30,0	84
	8,1	1,0	6,6	40,0	26,6	147
	7,0	1,0	7,7	41,5	26,7	190

Veränderung der Oberfläche: Die katalytisch wirkende Oberfläche erfährt bei diesen Prozessen eine ständige Veränderung, sobald sich Kohle abscheidet. Die Reaktion also „verdünnt“ den Katalysator, hebt ihn von der Unterlage und zerstört jeden Widerstand, der sich ihr entgegenstellt. Eisenbleche werden verbogen; wird die Unterlage durch Bindemittel, z. B. Ton, zusammengehalten, so wird sie zu Pulver verrieben usw. Zwar ließe sich diese Zerstörungsarbeit bei Anwendung tieferer Temperatur vermeiden, Kohle und Katalysator verwachsen dabei aber so innig miteinander, daß Trennung, anders als auf chemischem Wege, nicht möglich ist.

Zu den Nebenreaktionen sind alle zu rechnen, die nicht zu den Endgleichungen 1–5 führen. Erfolgt die Methanbildung nach Reaktion 2 relativ langsam, so ist alle Kohlenstoffabscheidung aus dem Gas Nebenreaktion; auch die Absonderung des Kohlenstoffs aus dem Äthylen gehört dazu.

a) Die Zerstörung der schweren Kohlenwasserstoffe. Das im A-Gas hauptsächlich vorhandene Äthylen wird an den Eisenkontakten der verschiedensten Herstellung zerstört, wobei das anwesende Kohlenoxyd und auch die Kohlensäure in Reaktion treten. Der diesbezügliche Einfluß ist in der folgenden Gasmischung mit großem Äthylengehalt ersichtlich.

Katalysator Carbonyleisen C, 50 g, Reaktionsraum 200 cm<sup>3</sup>.

	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w	t°	PH <sub>2</sub> O
A-Gas:	0,8	49,1	43,1	2,2	0,6	—	—	≈ 15 mm Hg
E-Gas:	14,6	50,7	24,3	6,4	2,4	4	335	—
	14,2	0,8	9,6	49,8	23,4	4	375	—

Es ist also möglich, die Zersetzung des Kohlenoxyds bei Temperaturen durchzuführen, bei welchen die schweren Kohlenwasserstoffe noch nicht zerstört werden. Ebenso wie der hier verwendete Katalysator verhalten sich Eisenoxydkatalysatoren der beschriebenen Arten.

Durch den Reaktionsverlauf in der angegebenen Richtung tritt eine Kontraktion im System ein. Zur Beurteilung der Reaktion muß man die Änderung (z. B. des berechneten, oberen) Heizwertes kennen, ferner die eventuelle Änderung des brennbaren Wasserstoffgehaltes im System bei der Katalysierung. Ist

$$\Sigma \text{H}_2 = 2 \text{ S.K.} + 2[\text{CH}_4] + [\text{H}_2] \quad ?$$

die Summe der Wasserstoffprozentgehalte des A-Gases und  $\Sigma \text{H}_2'$  die des E-Gases, so muß stets

$$\Sigma \text{H}_2' \left( \frac{100 - \% \text{ Kontraktion}}{100} \right) - \Sigma \text{H}_2 = \Delta = \text{Null}$$

sein. Man findet indessen, daß dies im allgemeinen nicht der Fall ist, und zwar geht meist etwas Wasserstoff verloren,  $\Delta < 0$ , bedingt durch Wasserbildung. Andererseits kann auch eine unwesentliche Vermehrung eintreten, da ja das Gas feucht zur Reaktion kommt. Im

<sup>7)</sup> S.K. als reines Äthylen gesetzt.

	CO <sub>2</sub>	S. K.	CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	% Kon- traktion	Δ	ber. Heizwert	10	Katalysator
A-Gas . . .	3,7	2,6	16,2	18,6	45,2	—	—	4 032	—	—
E-Gas . . .	8,8	0,9	6,4	28,2	40,2	13,3	— 2,3	4 230	440	aktives Carbonyleisen
A-Gas . . .	3,8	2,4	17,2	18,8	47,2	—	—	4 110	440	—
E-Gas . . .	9,8	1,0	6,8	27,4	43,6	13,5	— 2,4	4 286	—	aktives Carbonyleisen
A-Gas . . .	3,5	2,4	13,6	20,2	45,1	—	—	4 064	300	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O + Al(OH) <sub>3</sub>
E-Gas . . .	6,4	2,0	4,8	24,2	41,4	6,0	— 2,1	4 016	—	—
A-Gas . . .	4,2	2,4	15,5	21,6	41,8	—	—	4 157	450	RM/Cu
E-Gas . . .	8,5	0,4	6,5	29,8	40,3	11,9	— 0,8	4 319	—	—
A-Gas . . .	3,0	2,2	16,6	19,1	45,6	—	—	4 037	460	Fe(OH) <sub>3</sub> +
E-Gas . . .	8,2	1,2	7,4	26,2	41,1	9,9	— 2,0	4 147	—	aktives Carbonyleisen
A-Gas . . .	3,2	2,6	14,2	21,6	38,2	—	—	4 047	450	RM/Cu
E-Gas . . .	6,8	1,4	5,9	28,1	35,2	11,7	— 2,4	4 126	—	—
A-Gas . . .	3,0	2,9	13,0	21,4	38,2	—	—	4 045	380	RM/Cu
E-Gas . . .	6,7	1,9	6,4	25,4	37,4	4,9	—	4 070	—	—

Stadium des besten Arbeitens sind diese Verluste, welche zum Teil auch von der Reduktion des Katalysators stammen, gering. Die Zusammenstellung einiger Versuche zeigt, wie verschieden im einzelnen der Reaktionsverlauf sein kann. Die infolge des Reaktionsweges immanent auftretende Kontraktion ließe sich, wie nur nebenbei bemerkt sei, durch einen Wassergasprozeß nachträglich ausgleichen<sup>6)</sup>, wenn die sich bildende Kohlensäure nicht zu entfernen wäre.

b) Anwesenheit von Wasserdampf: Für die Katalysierung der Methanbildung im Leuchtgassystem hat sich ein größerer Wasserdampfgehalt als störend erwiesen, da er die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt. Welcher Art die dadurch bedingten Nebenreaktionen sind, ist nicht bekannt.

Im Falle II wurde das A-Gas mit Wasserdampf PH<sub>2</sub>O = 90 mm Hg über den Katalysator geschickt. Katalysator: Akt. Carbonyleisen + gefälltes Ferrihydroxyd. t = 450°.

	CO <sub>2</sub>	S.K.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	w
A-Gas . . .	3,7	2,6	16,2	45,2	18,6	—
E-Gas II . .	7,3	0,8	4,9	52,0	21,3	} 52
E-Gas I . .	9,2	1,4	5,2	37,2	29,8	

Regenerierung: Es ist noch wenig Aussicht vorhanden, in einem so stark verunreinigten Gase, wie es Leuchtgas eigentlich ist, mit dauernd wirkenden Katalysatoren zu arbeiten. Den Untersuchungen dieser Mitteilung ist daher der Gedanke zugrunde gelegt, billige Katalysatoren anzuwenden, die sich nach dem Unbrauchbarwerden aus dem Reaktionssystem leicht herausnehmen und durch frische Katalysatoren ersetzen lassen. Der unbrauchbar gewordene Anteil des Katalysators wäre dann, wenn möglich, nach einer Regeneration wieder in das System einzuführen.

<sup>6)</sup> Sehr beachtenswert ausgedrückt von W. J. Müller in Österr. Pat. Nr. 113 333 [1929]; vgl. ferner H. Kemmer, Gas- u. Wasserfach 72, 744 [1929].

Eine Mischung aus 21 bis 22% Kohlenstoff und 32 bis 34% Eisen und ein Verhältnis von Fe/O =  $\frac{3}{4,1}$  ist bereits unwirksam. Da eine mechanische Trennung vom Kohlenstoff unmöglich ist, kann dieser nur chemisch entfernt werden.

a) Vergasung der Kohle durch Einwirkung von Wasserdampf bei 450° führte nicht zum Ziel; es bildet sich dabei nur Wasserstoff, der durch die Rückoxydation des Eisenoxydkontaktes entsteht. Bei 800° wäre eine Vergasung möglich, aber dann wird der Katalysator vollkommen unwirksam.

Katalysator <sup>9)</sup>	zu Beginn	vor der Regeneration	nach der Regeneration bei 700–800°
reduziert CO	von—bis 14,2—5	14—13	14—12,2
bildet CH <sub>4</sub>	von—bis 22—27	keine CH <sub>4</sub> -Bildung	keine CH <sub>4</sub> -Bildung

b) Mit Luft kann man den Kohlenstoff verbrennen, und zwar relativ langsam bei „120°“; dies ist günstig, da der Katalysator sehr stark pyrophor ist<sup>10)</sup>. Leider läßt auch diese milde Behandlung den Katalysator, der dabei ziemlich vollständig vom Kohlenstoff befreit wird, unverändert. Es ist deshalb wohl auch hier der Schluß berechtigt, daß Alterung des Katalysators ein vom Arbeiten desselben ziemlich unabhängiger Vorgang ist.

Katalysator <sup>9)</sup>	zu Beginn	vor der Regeneration	nach der Regeneration bei 120°
reduziert CO	von—bis 13,6—4,8	13,6—9,5	13,6—9,3
bildet CH <sub>4</sub>	von—bis 20,2—24,2	20,2—22,0	20,2—21,4

<sup>9)</sup> Diese waren von verschiedener Herstellungsart; soweit untersucht, verhalten sich alle prinzipiell gleich.

<sup>10)</sup> Alle Katalysatoren der beschriebenen Art sind pyrophor und mußten deshalb mit Vorsicht verwendet werden. Sie behalten diese Eigenschaft noch monatelang, wenn sie in gut verschlossenen Gefäßen über Stickstoff aufbewahrt werden.

## Jodkohle als Filtermaterial für Atemschutzgeräte gegen Gefährdung durch Quecksilberdampf.

Von Dr. KARL ED. PÜTTER und MAX HIRSCH.

(Eingeg. 27. Februar 1934.)

(Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Auergesellschaft, Berlin O 17.)

Prof. Stock berichtete kürzlich an dieser Stelle<sup>1)</sup> über die Eignung von Jodkohle für die Abfangung von Quecksilberdämpfen. In Arbeitsteilung mit der Auergesellschaft wurde im Chem. Institut der T. H. Karlsruhe vorwiegend untersucht, wie weit sich mit Hilfe der Jodkohle das Auftreten von schädlichen Quecksilberdämpfen in Wohn- und Arbeitsräumen verhindern läßt, während die

Auergesellschaft die Aufgabe übernahm, das neue Adsorptionsmittel auf seine Eignung für den Bau von Atemschutzfiltern, die den gefahrlosen Aufenthalt in Räumen mit Quecksilberdampf ermöglichen, zu prüfen.

Die Filtermaterialien in Atemschutzgeräten müssen die abzufangenden Stoffe aus strömender Luft mit ausreichender Geschwindigkeit binden. Bei den Untersuchungen wurde daher ein bei Zimmertemperatur mit Quecksilberdampf beladener Luftstrom durch ein mit

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 47, 64 [1934].