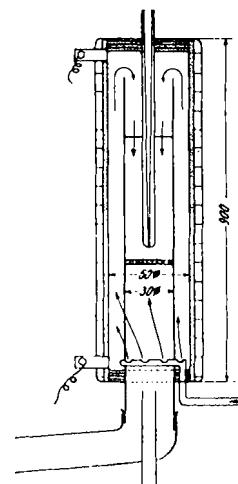


Die Abhängigkeit der Leistung des Vanadin-Katalysators beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß von gasförmigen Verunreinigungen und Aktivatoren (Auszug)^{1, 2)}

Von Dipl.-Ing. HELMUT SIEGERT
Technische Hochschule Stuttgart

Eingeg. 8. März 1937

Der Vanadin-Katalysator ist auf dem besten Wege, sich weitest gehend in der Kontakt-Schwefelsäure-Industrie durchzusetzen. Sein Vorzug ist begründet durch hohe Aktivität und mäßige Herstellungskosten. Einen besonderen Aufschwung hat seine Verbreitung in neuerer Zeit erfahren, da er seine Eignung für die sog. „Nasse Katalyse“ in vollem Maße erwiesen hat. Er gestattet, stark wasser-dampfhaltige Gase, wie sie z. B. bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff anfallen, auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Unter diesen Umständen ist es wissenschaftlich, den Einfluß von Bestandteilen technischer Gase auf den Vanadinkontakt zu untersuchen, deren SO₂-Gehalt zur Säurefabrikation Verwertung findet. Zur Verwendung kam bei allen Versuchsreihen ein Kalium-Vanadin-Katalysator auf Kieselgürbasis, wie er heute in ausgedehntem Maße in der Kontakt-Schwefelsäure-Industrie Verwendung gefunden hat. Die Masse war in Stäbchenform von 10/4 mm gepreßt.



Für die Kontaktversuche wurde ein Ofen mit elektrischer Heizung benutzt (s. Abb.). Je reiner ein Gas zur Verarbeitung kommt, desto bessere Ausbeuten sind zu erwarten; ferner wird man mit weniger Katalysatormasse auskommen können. Ungenügende Ergebnisse werden auf Sauerstoffmangel oder aber auf chemische Ursachen zurückzuführen sein.

Da Kohlenoxyd als häufiger Begleiter von Kokerei- und Röstgasen auftritt, deren SO₂-Gehalt auf Schwefelsäure zu verarbeiten verloht, ist zu prüfen, ob sich dieser Bestandteil schädigend auswirkt. Für alle Versuche wurden

folgende Daten beibehalten: Eine Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/min und 100 cm³ Kontaktmasse. Das Versuchsgas setzte sich zusammen aus 5% SO₂, 5% CO, Rest Luft. Nach 46 h Versuchsdauer gingen die Umsätze von SO₂ zu SO₃ von anfänglich 98,2% auf 83% zurück, um sich dann konstant zu halten. Als Ursache für das Abklingen der Katalyse wurde der Zerfall von 2CO → CO₂ + C, der am Platinkontakt beobachtet wurde, überprüft. Kohlenstoff konnte jedoch in der verdorbenen Masse nicht nachgewiesen werden. Auch eine Reduktion der höheren Vanadin-

oxyde durch CO ist nicht als Vergiftungsmöglichkeit anzusprechen, da diese Reaktionen zu langsam verlaufen. Für den Rückgang der Ausbeuten ist nur die kräftige Reduktionswirkung des CO auf SO₂ und SO₃ verantwortlich zu machen, die bis zu S und COS führt. Das Verhältnis von V₂O₄ zu V₂O₅ in der Kontaktmasse, das gemäß der wechselnden Reaktionsfolge

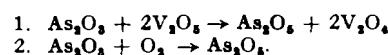


als ein ganz bestimmtes zur erforderlichen Höchstaktivität angenommen werden muß, ist durch diesen neuen reduzierenden Faktor nach V₂O₄ hin verschoben worden. Auch schon rein äußerlich läßt sich diese Feststellung machen. Der verdorbene Katalysator zeigt ein graues Aussehen, was auf überwiegenden Gehalt an V₂O₄ schließen läßt. Der gebrauchte, aber leistungsfähig gebliebene Kontakt dagegen weist eine grüne Färbung auf, die sich aus der gelben fünfwertigen und blauen vierwertigen Stufe ergibt. Da bei 435°, der günstigsten Kontakttemperatur, CO nur zu 16%, bei 500° dagegen bei der erwähnten Gasgeschwindigkeit zu 93% zu CO₂ verbrennt, war zu folgern, daß bei höheren Temperaturen die Reduktionswirkung milder ist. Bei einem Versuch bei 500° ging, wie vermutet, die Ausbeute nach 40 h nur auf 94,5% zurück. Die praktische Folgerung wäre demnach: Soll ein Gas mit CO-Gehalt zur Schwefelsäurefabrikation verwertet werden, so muß man, um keine empfindliche Einbuße im Umsatz in Kauf nehmen zu müssen, bei etwa 500° arbeiten.

Die Einwirkung von Wasserstoff führte ebenfalls zu einer Lähmung der Katalyse, wenn auch nicht so ausgeprägt wie im ersten Falle. Auch hier förderte eine Temperaturerhöhung die Aktivität der Masse.

Die Anwesenheit von Ammoniak im Versuchsgas blieb ohne Einfluß auf die Umsätze. Bei 400° war die Menge des unzersetzt gebliebenen NH₃ sehr klein. Ab 650° führte die Oxydation in der Hauptsache zu Stickoxyden.

Ein weiterer häufiger Bestandteil von Kontaktgasen ist Arsenik. Das SO₂-Luft-Gemisch wurde durch eine Vorlage geleitet, die mit Arsenik beschickt war und in der Temperatur etwas unter dem Sublimationsgrad des As₂O₃ gehalten wurde. Ständig wurden auf diese Weise etwa 2 g As₂O₃ durch den Gasstrom auf den Kontakt gebracht. Die Aktivität der Masse ließ langsam nach; nachdem 20 g As₂O₃ zusublimiert waren, wurde ein Umsatz von 76% gemessen. Dabei waren etwa 80% des Arsens von dem Katalysator aufgefangen worden und lagen in der fünfwertigen Stufe vor. Die Oxydation kann bei 435° nach beiden Reaktionen verlaufen.



Da die erste bei 435° mit größerer Geschwindigkeit als die zweite verläuft, nimmt der V₂O₄-Gehalt in der Masse langsam zu, die Reduktionskraft des As₂O₃ verschiebt die

¹⁾ Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart.

²⁾ Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beitrag zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 26“ und hat einen Umfang von 12 Seiten, einschl. zahlreicher Tabellen und 6 Abbildungen. Bei Vorabbestellung bis zum 1. Juni 1937 Sonderpreis von RM. 1,60 statt RM. 2,00. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

wechselseitigen Gleichgewichte nach V_2O_4 hin. Für diese Auffassung der Vergiftung spricht auch die graue Farbe der verdorbenen Masse, die ganz der des reinen V_2O_4 gleicht. Da möglicherweise bei erhöhter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit von Gleichung 2 anwächst und so die mittelbare Reduktionswirkung von As_2O_3 gemildert wird, wurde der Versuch bei 500° wiederholt; dabei sanken die Umsätze nur auf 90,8%, nachdem insgesamt 20 g As_2O_3 aufgegeben waren. Noch eine weitere Ursache der Lähmungserscheinung wurde erwogen. Es ist bekannt, daß das Vanadin erst in Form von Alkali-, Silber- usw. Vanadat seine technische Brauchbarkeit erlangt. Reine Vanadinsäure ist praktisch nicht zu verwenden. Nun wäre es gut denkbar, daß die Arsensäure die etwas schwächere Vanadinsäure mit steigender Konzentration am Alkali teilweise verdrängt. Es wurden deswegen 2 Katalysatoren hergestellt, der eine mit 6%, der andere mit 12% Alkali. Diesmal wurden 3 g As_2O_3 stündlich dem Versuchsgas zugesetzt, das wären unter den üblichen Bedingungen 0,28 Vol.-%. Mit der alkaliarmen Masse wurden nach 7 h nur noch Ausbeuten von 50% erhalten. Die alkali-reichere dagegen hatte sich verhältnismäßig gut gehalten und gab noch Umsätze von 87,8%. Die erste hielt 68%, die zweite 74% des verwendeten Arseniks zurück. Durch Temperatur und Alkaligehalt ist also die Arsenvergiftung weitgehend zu beeinflussen. In beiden Fällen gelangen noch die Regenerierversuche. Die Zufuhr von As_2O_3 wurde abgebrochen und der Kontaktprozeß mit den reinen Komponenten weitergeführt. Nach 12 h wurden wieder brauchbare Umsätze gemessen; der Arsengehalt der Masse hatte sich dabei nicht geändert.

Die katalytischen Fähigkeiten des Vanadins sind seinem Valenzwechsel und der damit verbundenen Sauerstoffabgabe und -aufnahme zuzuschreiben. Als eigentlichen Zwischenreaktionskörper nimmt B. Neumann³⁾ das Vanadylsulfat an. Die Geschwindigkeit der Sulfatzersetzung, die bei 350° einsetzt, soll die Leistung des Katalysators bestimmen. In einer weiteren Veröffentlichung mit A. Sonnstag⁴⁾ wurden die SO_3 -Tensionen des Vanadylsulfats gemessen und als Maß für die Umsetzung verwertet. Als Beweis für das Vorhandensein von $VOSO_4$ in der Kontaktmasse sehen beide die Blaufärbung der Glasröhre an, die für die Versuche als Kontaktrohr benutzt worden war. Das Ergebnis kann aber nicht als eindeutig angesehen werden. Auch bei vorliegenden Arbeiten ist nach Gebrauch in der Masse Vanadylsulfat entstanden, aber erst, nachdem der Katalysator einige Zeit der Luft ausgesetzt war. Das Vanadylsulfat erhält seine blaue Farbe durch sein Kristallwasser. Das wasserfreie Salz, wie es in der gebrauchten Masse vorliegen muß, ist dagegen hellgrau bis schwach grün gefärbt. In den Neumannschen Versuchen muß das Vanadylsulfat seine Blaufärbung also erst durch Aufnahme von Luftfeuchtigkeit erlangt haben. Weiter aber enthält die gebrauchte Trägermasse noch große Mengen SO_3 adsorbiert. Diese sind stark hygrokopisch und können mit dem aufgenommenen Wasser und dem V_2O_4 der Masse ebenfalls zur Bildung von $VOSO_4$ geführt haben. Wie sich später zeigte, gehen die Alkalioxyd- und Silberoxyd-Aktivatoren größtenteils in Sulfate über. V_2O_4 bildet nun mit diesen Sulfaten feste Lösungen oder Mischkristalle, die auch in wasserfreiem Zustand eine Blaufärbung zeigen. Ferner sind blaue Alkalivanadin-Silicate bekannt. Zur Frage der intermediären $VOSO_4$ -Bildung wurde auf V_2O_5 , das in einem Schiffchen auf Glaswolle verteilt lag, bei 450° ein Kontaktgas zur Einwirkung gebracht. Der Versuch wurde 5 h fortgesetzt und dann der Katalysator möglichst schnell abgeschreckt. Es konnte wenigstens auf diese Weise

durch die Analyse keine Sulfatbildung nachgewiesen werden. Zur vollen katalytischen Wirksamkeit benötigt bekanntlich das Vanadin gewisse Zusätze. So haben sich Ag-, Na-, und K-Vanadate als äußerst brauchbar erwiesen. Eine größere Anzahl Kontaktsubstanzen ist von Neumann⁵⁾ auf ihre Leistung hin untersucht worden. Ferner hat Verfasser die Wirkungsweise der aktivierenden Zusätze einer Betrachtung unterzogen: Aktivatoren wirken dadurch, daß sie einen zu langsam verlaufenden Teilvergängen beschleunigen. Silber und Alkali sollen bei dem zu langsam verlaufenden Oxydationsvorgang von V^4 zu V^5 als Sauerstoffüberträger dienen, während die Reduktion ausreichend schnell vor sich gehen soll. Diese Auffassung deckt sich nicht ganz mit folgenden Versuchsergebnissen: Es war nicht anzunehmen, daß das Silber- und Alkali-Vanadat in dieser Form in der Masse bestehen bleibt. Vermutlich mußten diese Basen unter der Einwirkung der heißen luftfeuchten SO_3 -Dämpfe in Sulfate übergehen. Zum Beispiel wurden einmal Silber-Vanadat und einmal Kalium-Vanadat auf Glaswolle verteilt und bei 450° zur Katalyse herangezogen. Die Versuche wurden 8 Tage sich selbst überlassen. Die Analyse ergab, daß beim $AgVO_3$ über 70% des Silbers, beim KVO_3 über 90% des Kaliums in Sulfat übergegangen waren. So muß augenscheinlich die Wirkung auf das Vanadin der Sulfatbildung zuzuschreiben sein.

Es ist noch zu erwähnen, daß sich die volle Aktivität des Katalysators erst nach längerer Versuchsdauer auswirkt. Mit dem Fortschreiten der Sulfatbildung nämlich steigt auch der Umsatz, und zwar wird nicht nur die Oxydations-, sondern auch die Reduktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches beschleunigt. Experimentell wurde so vorgegangen: Bei 450° wurde ein lebhafter Strom von Stickstoff mit 10% SO_3 eine bestimmte Zeit über mehrere Proben (gleiche Mengen) V_2O_5 geleitet, die mit verschiedenen Sulfatzusätzen im Überschuß vermischt waren, deren reaktionsbeschleunigende Wirkung so gleichzeitig zum Ausdruck kam. Die Analyse zeigte, daß die Reduktionsgeschwindigkeit des V_2O_5 durch Zusatz von Kaliumsulfat etwa um das 20fache gefördert wurde. Bei Mischung mit Natriumsulfat oder dem isomorphen Silbersulfat beträgt die Geschwindigkeit etwa 87—89% des mit Kaliumsulfat erzielten Wertes. Verwendet man reines KVO_3 , so verläuft die Reaktion nur halb so schnell wie nach der Sulfatisierung. Auch die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch Gegenwart von Sulfat beschleunigt. So verursacht Kaliumsulfat eine Geschwindigkeitszunahme um das 3fache. Bei dem Valenzwechsel der reinen Oxyde übertrifft die Oxydationsgeschwindigkeit die Reduktionsgeschwindigkeit bei 450° um etwa das 2- bis 3fache. Waren beide Proben mit K_2SO_4 vermischt, so betragen die umgesetzten Mengen beim Oxydationsgang nur etwa 50% des Reduktionsganges. Bei Erhöhung der Temperatur konnte ein Ansteigen der Geschwindigkeiten beider Reaktionen beobachtet werden, und zwar wuchs die Oxydationsgeschwindigkeit stärker als die Reduktionsgeschwindigkeit. Bei 500° waren in beiden Proben ungefähr gleiche Mengen umgesetzt. Durch das unverhältnismäßig starke Ansteigen der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist eine weitere Deutung für das Nachlassen der früher beobachteten Vergiftung erscheinungen gegeben.

Diese letzteren Versuche lassen sich als Methode zur Beurteilung von Aktivatoren verwerten. Gelingt es, durch Beimischung eines anderen Sulfates oder durch Zusatz von mehreren gleichzeitig zum Vanadioxyd eine Reaktionsbeschleunigung zu erzielen, die bei gleicher Temperatur die Mischung mit K_2SO_4 übertrifft oder ihr bei niederer Temperatur gleichkommt, so wären von dieser neuen Masse günstigere Ergebnisse zu erwarten.

[32.]

³⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 46 [1929].

⁴⁾ Ebenda 39, 799 [1933].

⁵⁾ Ebenda 35, 42 [1929], 41, 591 [1935].