

gelinder Wärme. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Chlorbenzol unter Verwendung von Tierkohle wird die neue Verbindung in Form annähernd farbloser Nadelchen erhalten, die bei 233—234° schmelzen. Das Produkt ist in Wasser nicht, und in Alkohol nur schwer löslich.

5,769 mg Subst. gaben 16,64 mg CO₂ und 2,97 mg H₂O
 0,2160 g Subst. verbrauchten 4,75 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ (*Kjeldahl*)
 $C_{32}H_{27}O_4N$ Ber. C 78,52 H 5,52 N 2,86%
 Gef. „ 78,66 „ 5,76 „ 3,04%

Wissenschaftliche Laboratorien der Gesellschaft
 für Chemische Industrie in Basel,
 Farbstoffabteilung.

VII. Untersuchungen an Vanadiumkontaktmassen für die Schwefelsäurefabrikation

von E. Krummenacher und A. Hecker.

(14. X. 41.)

Vorliegende Untersuchungen wurden unternommen, um praktisch verwertbare Anhaltspunkte zu erhalten über die Wirkungsweise von Vanadiumkontaktmasse bei der Oxydation von mit Luft verdünntem Schwefeldioxyd zu Trioxyd.

In der umfangreichen Literatur über das Vanadiumkontaktverfahren, die im „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation“ von B. Waeser¹⁾ zusammengestellt ist und hauptsächlich aus Patenten besteht, ist vor 1930 die Verwendung von Vanadiumpentoxyd als Kontaksubstanz im Grossbetrieb noch recht spärlich beschrieben. In der neueren Literatur (1930—37) sind neben den Patentschriften auch wissenschaftliche Abhandlungen erschienen, von welchen hier nur die Arbeiten von H. Siegert²⁾ und von J. C. Olsen und H. Maisner³⁾ erwähnt seien.

Angaben über die thermischen Verhältnisse und die Verteilung der Reaktionszonen innerhalb der Vanadiumkontaktmasse sind recht selten. Die wenigen Daten über die Strömungsgeschwindigkeit der zu konvertierenden Gase, d. h. die Kontaktzeit, das Verhältnis der Vanadinsäure zur Gasmenge und das Verhältnis der Kontaktträgermasse zur Vanadinsäure bewegen sich zudem in weiten Grenzen.

¹⁾ B. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. III, 1541, 1729 (Auf-lage 1930).

²⁾ H. Siegert, Z. angew. Ch. **50**, 319 (1937); C. **1937**, II, 118, 2783.

³⁾ J. C. Olsen und H. Maisner, Ind. Eng. Chem. **29**, 254 (1937); C. **1937**, I, 4000.

Auf den Reaktionsmechanismus und die chemische Wirkungsweise der Vanadinpentoxydmasse wird hier nicht näher eingetreten; sie sind z. B. in der Abhandlung von *Siebert* bereits eingehend besprochen.

Der verwendete Versuchskontaktapparat wurde nach dem Prinzip des Versuchsofens von *Siebert* gebaut. Diese Form entspricht einem einzelnen Rohr eines Röhrenkontaktkessels des Grossbetriebes. Im Gegensatz zu *Siebert's* Ofen wurde er vollständig aus Eisen gebaut und so konstruiert, dass er sich für möglichst viele Messungen während des Betriebes eignet (Fig. 1).

Er besteht aus zwei vertikal stehenden, konzentrisch ineinandergeschobenen, sogenannten Siederohren ($\varnothing 100 \times 115$ mm und $\varnothing 60 \times 67$ mm). Am 80 cm langen Mantelrohr ist am oberen und unteren Ende ein Flansch angeschweisst; beide sind mit einem gasdicht schliessenden Deckel verschraubt. Am unteren Deckel ist das innere, etwas kürzere Siederrohr (Länge 79 cm) konzentrisch angeschweisst. In eine Bohrung im Zentrum des unteren Deckels ist aussen ein T-förmiges Rohr eingeschweisst, durch welches die Gase aus dem Ofen austreten. Für den Gas-eintritt ist am unteren Ende des Mantelrohres aussen eine Ringleitung angeordnet, von welcher aus 4 kleine Rohrstutzen in den Mantel führen.

Das Mantelrohr ist mit einer elektrischen Heizwicklung versehen und mit Asbest gegen Wärmestrahlung nach aussen gut isoliert.

Die Temperatur wird mit 2 Nickel-Nickelchrom-Thermoelementen gemessen. Das eine ist in der Achse des Kontaktrohres und das andere zwischen Mantel und Kontaktrohr angebracht. Sie sind in fixen, einseitig geschlossenen Schutzhöhren in vertikaler Richtung verschiebbar, so dass die Temperaturen jeder beliebigen Zone gemessen werden können.

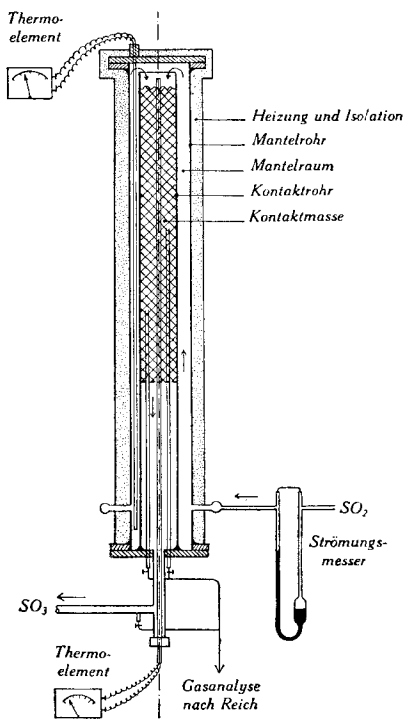


Fig. 1.

Versuchskontaktofen. Masstab 1:12,5.

Wärmestrahlung nach aussen gut

Die Kontaktmasse befindet sich im oberen Teil des Kontaktrohres; sie wird von einem eisernen Rost getragen. Die Schichthöhe der Masse betrug bei allen Versuchen 48 cm, ihr Volumen 1350 cm³.

Der untere, leere Raum des Kontaktrohres funktioniert mit dem benachbarten Mantelraum zusammen bis zu einem gewissen Grade als Wärmeaustauscher, in welchem die heissen, konvertierten Gase die kalten Schwefeldioxydgase vorwärmen. Im Mantelraum in der Nachbarschaft der Kontaktmasse nehmen die Gase weitere Wärmemengen auf unter Kühlung der Masse. Die elektrische Heizung kann infolgedessen erheblich reduziert werden.

In verschiedenen Schichthöhen der Kontaktmasse münden vier Röhrchen, durch welche Gasproben entnommen werden, zur analytischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs.

Gereinigtes, trockenes Schwefelkies-Röstgas (aus Betriebsanlage) mit einem Gehalt von 8,5—8,8 % Schwefeldioxyd gelangt durch einen Strömungsmesser, der die Gasmenge in Litern pro Stunde anzeigt, über die Ringleitung in den unteren Teil des Mantelrohres. Das Gas streicht zwischen Mantel und Kontaktrohr hinauf und wird dabei auf 360—400° vorgewärmt. Oben tritt es in das Kontaktrohr über, strömt abwärts durch die Kontaktmasse und nach der Konversion verlässt es den Ofen unten durch das T-förmige Rohr.

Das Schwefeldioxyd wurde vor und nach dem Kontakt nach der Analysen-Methode von *Reich* bestimmt und daraus die Umsetzung berechnet (Formel und ihre Ableitung, *Waeser*, Bd. III, 1570).

Die Versuche wurden mit Massen verschiedenen Vanadinsäuregehalts angestellt. Jede Masse wurde auf ihr Verhalten bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten untersucht.

In den Diagrammen ist auf der Abszisse der Weg des Gases in der Katalysatormasse in cm aufgetragen; auf der linken Ordinate werden die Temperaturen und auf der rechten die Prozente der Umsetzung in jeder Schichthöhe der Masse abgelesen. Die punktierten Kurven zeigen den Temperaturverlauf im Mantelraum.

Das Diagramm Fig. 2 zeigt die Wirkung der leeren Trägermasse, die auch schon als solche, vielleicht wegen ihres geringen Eisengehaltes, katalytisch wirkt. Es ist deutlich eine, wenn auch geringe Wärmetönung sichtbar. (Die Temperatur in der Masse ist höher als im Mantelraum.)

Bei der Masse mit 2 % Vanadinsäure hat sich das Kurvenbild (Fig. 3) gegenüber dem in Fig. 2 nicht wesentlich geändert. Die Wärmetönung ist etwas deutlicher geworden und die Umsetzung stark gestiegen.

Temperaturverteilung und Verlauf der Reaktion im Kontaktrohr.

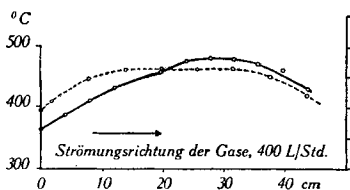


Fig. 2.

Kontaktmasse: leere Trägermasse.
Ausbeute 26%.

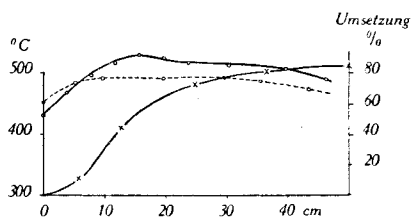


Fig. 3.

Kontaktmasse: 2,0% V_2O_5 .

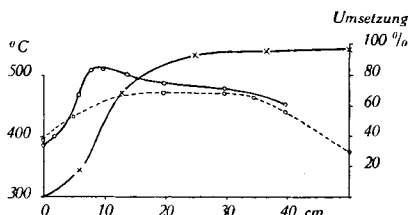


Fig. 4.

Kontaktmasse: 4,8% V_2O_5 .

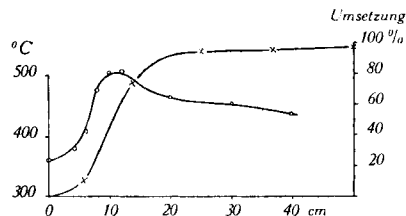


Fig. 5.

Kontaktmasse: 11,8% V_2O_5 .

—○— Temperatur im Kontaktrohr.
—○— Temperatur im Mantelraum.
—x— Umsetzung.

Das Kurvenbild in Fig. 4 hat sich gegenüber den vorhergehenden stark geändert; es ist eine heftige Reaktion gut zu erkennen. Es lassen sich im Kontaktrohr drei Zonen feststellen; die oberste oder erste ist die Zone der Reaktionseinleitung. Die Gase kommen vorgewärmt in die Masse, reagieren ganz wenig, dadurch steigt die Temperatur, welche ihrerseits wieder die Reaktion beschleunigt. Die gegenseitige Steigerung von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit löst in der zweiten, der sog. Reaktionszone, plötzlich eine energische Spontanreaktion aus. Die dritte Zone ist bereits so arm an Schwefeldioxyd, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark abflaut und langsam ausklingt.

Im Kurvenbild der Fig. 5, einer Masse mit 11,8% Vanadinsäure, ist die Temperatur im Mantelraum nicht mehr eingezeichnet; die elektrische Heizung wurde so einreguliert, dass die Temperatur, wie bei den vorhergehenden Diagrammen, 470—480° betrug. Die Unterschiede zwischen den Kurvenbildern von Fig. 4 und Fig. 5 sind nicht mehr gross; sie werden oft lediglich durch Temperaturschwankungen im Mantelraum hervorgerufen.

Im Diagramm der Fig. 6 ist der Temperaturverlauf und im Diagramm der Fig. 7 der Reaktionsverlauf mit der gleichen Katalysatormasse, aber bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten

vergleichsweise dargestellt. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wird durch die erhaltenen Kurvenscharen recht eindrucksvoll wiedergegeben.

Temperaturverteilung im Kontaktrohr (11,8% V_2O_5) bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

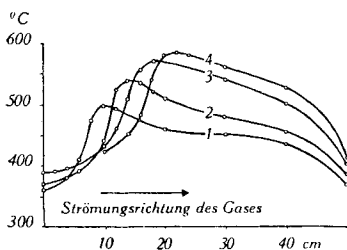


Fig. 6.

- | | |
|---------------|----------------|
| 1. 400 L/Std. | 3. 1400 L/Std. |
| 2. 850 „ | 4. 1800 „ |

Reaktionsverlauf im Kontaktrohr (11,8% V_2O_5) bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.

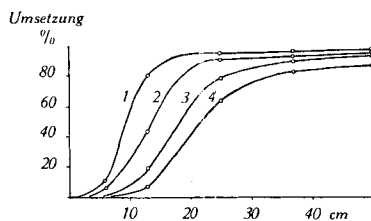


Fig. 7.

- | | |
|---------------|----------------|
| 1. 400 L/Std. | 3. 1400 L/Std. |
| 2. 850 „ | 4. 1800 „ |

Bei niedriger Gasgeschwindigkeit ist die Erregungszone kurz, ebenfalls die Reaktionszone, die sich durch sehr steilen Anstieg von Temperatur und Umsatz auszeichnet. Die Temperatur steigt jedoch nicht sehr hoch, dafür kann die Umsetzung umso höher steigen, was nach den Gleichgewichtsgesetzen leicht erklärlich ist. Die Auslaufzone ist lang, bei erst rasch, dann langsam sinkender Temperatur und langsam ansteigender Gesamtumsetzung. Bei höheren Geschwindigkeiten wird die Erregungszone länger; die grossen Gas-mengen brauchen längere Zeit, um aufgewärmt zu werden, dementsprechend steigt auch die Umsetzung am Anfang langsam. Auch die Reaktionszone ist länger. Die Temperatur steigt weniger rasch aber viel höher. Die Umsetzungskurve steigt auch weniger rasch, was wegen der grösseren umzusetzenden Gasmenge und den ungünstigen Gleichgewichtsbedingungen (zu hohe Temperatur) erklärlich ist. In der Reaktionszone kann infolge zu hoher Temperatur und zu grosser Gasmenge weniger umgesetzt werden. Die Auslaufzone muss daher mehr leisten. Da sie aber durch das Ende der Kontaktmasse begrenzt ist, wird bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten die Gesamtausbeute abnehmen.

Die Leistungsfähigkeit der Masse ist erstaunlich gross, die riesige Steigerung der Gasmenge wird ohne weiteres bei nur geringer Ausbeutesenkung bewältigt. Einzig die Umsetzung der letzten Spuren Schwefeldioxyd bringt Schwierigkeiten.

Die 4,8-prozentige Masse wurde während sechs Wochen dauernd mit 1400 L/Std. belastet, ohne dass irgendein Abwärtswandern der Reaktionszone und somit ein Nachlassen der Reaktionsfähigkeit festgestellt werden konnte.

Folgende Tabelle I und Kurven (Fig. 8) zeigen eine Übersicht über die Ausbeuten, die in sämtlichen Versuchen erhalten worden sind.

Tabelle I.

Gasmenge L/Std.	Ausbeute in %		
	Masse 2,0%	Masse 4,8%	Masse 11,8%
400	86,0	95,8	97,0
500			95,2
650	80,0	94,1	94,2
850	71,5	92,2	93,3
1400		83,0	90,5
1800			86,0

Abhängigkeit der Ausbeute vom Vanadiumpentoxydgehalt der Kontaktmasse und von der Strömungsgeschwindigkeit der Gase:

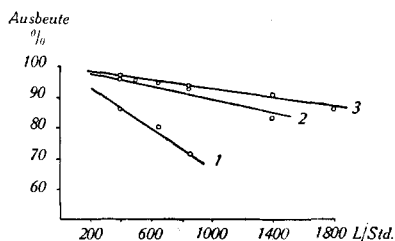


Fig. 8.

1. 2,0% V_2O_5 . 2. 4,8% V_2O_5 . 3. 11,8% V_2O_5 .

Um Werte für die rein mengenmässige Leistung der Vanadinsäure erhalten zu können, wurden die Gramm Schwefeldioxyd ausgerechnet, die in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit von einem Gramm Vanadinsäure in einer Stunde oxydiert wurden, und zwar für jede Masse einzeln. Die zweiprozentige Masse enthielt 11,5 g, die 4,8-prozentige 28,4 g und die 11,8-prozentige Masse 82,5 g Vanadiumpentoxyd (Tabelle II).

Tabelle II.

Gasmenge L/Std.	Gramm SO_2 von einem g V_2O_5 pro Std. umgesetzt:		
	Masse 2,0%	Masse 4,8%	Masse 11,8%
400	7,5	3,4	1,2
500			1,5
650	11,4	5,4	1,9
850	13,3	6,9	2,4
1400		10,0	3,7
1800			4,7

Die rein mengenmässige Leistung der Vanadinsäure:

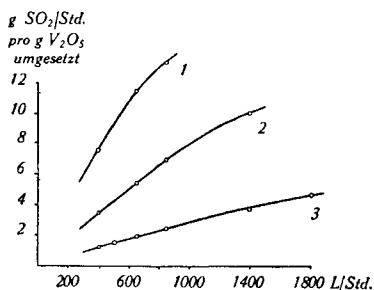


Fig. 9.

1. Masse 2,0%. 2. Masse 4,8%. 3. Masse 11,8%.

Sämtliche drei Kurven zeigen, dass eine Gewichtseinheit Vanadinsäure mit steigender Gasmenge immer mehr Schwefeldioxyd umsetzt, trotz sinkender Ausbeute. Würde die Gasmenge aber noch mehr gesteigert, so würde gleichzeitig die Ausbeute so stark sinken, dass die Leistungskurven ein Maximum erreichen würden.

Die Kurven der 2,0- und der 4,8-prozentigen Massen zeigen diese Tendenz schon deutlich. Dass die Gewichtseinheit Vanadinsäure in der schwächeren Masse mengenmässig mehr leistet, kann deutlich festgestellt werden. Alles in allem beweist das Diagramm (Figur 9) die Tatsache, dass die Vanadiummassen grosse Mengen Schwefeldioxyd umzusetzen imstande sind, dass aber die Oxydation der kleinen und kleinsten Restmengen Schwierigkeiten bietet, das heisst, sehr viel Zeit braucht (Massenwirkungsgesetz).

Am meisten interessiert natürlich die Frage, bei welchem Gehalt an Vanadinsäure die Gewichtseinheit Vanadiumpentoxyd die grössten Mengen Schwefeldioxyd mit möglichst hoher Ausbeute umsetzen kann. Anhand der Ausbeutekurven kann bestimmt werden, wieviel Gramm Schwefeldioxyd pro Stunde jede Masse bei einer bestimmten Ausbeute (hier 90 und 95 %) umsetzen kann (Tabelle III, Figur 10).

Tabelle III.

Gehalt der Masse % V_2O_5	Gramm SO_2 von einem g V_2O_5 pro Std. umgesetzt	
	bei 90% Ausbeute	bei 95% Ausbeute
2,0	6,2	3,1
4,8	7,1	3,7
11,8	3,9	2,0

Die beiden Kurven zeigen einmal, dass bei einer Steigerung der Ausbeute von 90 auf 95 % die Leistung der Masse auf die Hälfte zurücksinkt, und dann, dass unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ein Maximum an Vanadinsäureausnützung besteht, das

bei einem Gehalt von 5—6% Vanadiumpentoxyd liegen muss, und nicht, wie man leicht aus dem vorhergehenden Diagramm schliessen könnte, bei einer 2-prozentigen Masse.

Die Leistung der Vanadinsäure bei einer bestimmten Ausbeute:

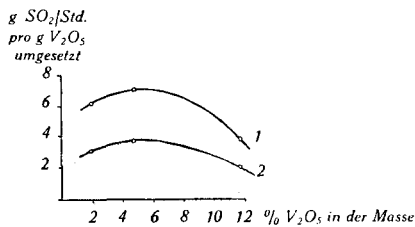


Fig. 10.

1. bei 90% Ausbeute. 2. bei 95% Ausbeute.

Es stellt sich nun die Frage, ob die spontane Reaktion und die damit verbundene starke Überhitzung bestimmter Partien der Masse, die ihr vielleicht doch auf die Dauer schaden könnte, irgendwie verhindert werden kann, ohne dass die Ausbeute oder Massenausnützung zu stark leiden müssten. In der Technik findet man vielerlei Vorschläge in dieser Hinsicht, zum Beispiel Zuleiten von frischen, kalten Schwefeldioxydgasen in die heisseste Zone, oder Aussenkühlung mit Luft usw. Hier soll versucht werden, diesen Zweck dadurch zu erreichen, dass der Verlauf der Reaktion mit Hilfe des Gehaltes an Vanadinsäure geregelt wird.

Kombinierte Vanadiummassen:

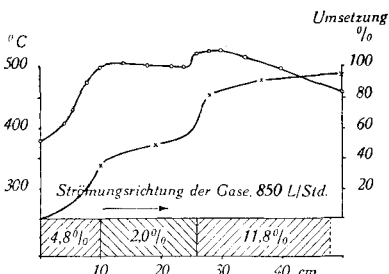


Fig. 11.

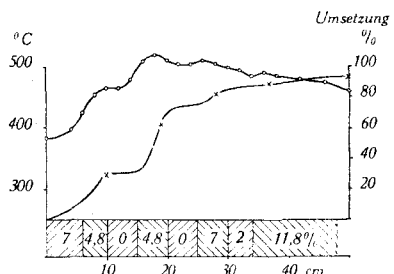


Fig. 12.

—○— Temperatur in der Masse.
—×— Umsetzung (Reaktions-Verlauf).

Kurvenbild Fig. 11: Die Gase gelangen zunächst in eine Masse von 4,8% Vanadiumpentoxyd-Gehalt. Die Reaktion wird wie gewohnt eingeleitet und in dem Moment, wo die Spontanreaktion einsetzen will, gelangen die Gase in eine nur 2-proz. Masse. Hier soll die Reaktion so gemässigt weiterschreiten, dass sich die Temperatur wegen der Abstrahlung nach aussen nicht mehr weiter steigert. Erst

wenn nach dieser Zone die Schwefeldioxydkonzentration sehr stark gesunken ist, gelangen die Gase in eine Zone mit einer Masse von 11,8% V_2O_5 -Gehalt. Hier wird die Reaktion zu Ende geführt. Das Diagramm zeigt wirklich einen Erfolg. Das Temperaturmaximum liegt 15—20° unter demjenigen der 4,8- oder 11,8-prozentigen Massen, bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit, ohne dass die Ausbeute wesentlich gesunken ist. Ist jedoch die Heiztemperatur nur etwas höher, so verschiebt sich das Temperaturmaximum im Kontaktrohr so weit nach oben, dass die Reaktion schon in der 4,8-proz. Masse beginnt.

Eine noch grössere Temperatursenkung (20—35°) erzielt eine noch stärker „gegliederte“ Masse (siehe Kurvenbild der Fig. 12).

Zusammenfassung:

1. Es wurde ein Versuchskontaktofen gebaut, in dem die Schwefeldioxydgase zur Vorwärmung zunächst das Kontaktrohr umstreichen, ähnlich wie in den Röhrenkontaktöfen der Technik. Durch verschiebbare Thermoelemente ist es möglich, überall auf der ganzen Länge des Ofens die Temperaturen zu messen. Durch verschiedene Gasentnahmestellen am Kontaktrohr kann der Reaktionsverlauf in der Kontaktmasse genau verfolgt werden.

2. Mit Hilfe dieses Kontaktofens wurden Diagramme über Temperatur- und Reaktionsverlauf mit Kontaktmassen verschiedenen Vanadinsäuregehaltes bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase dargestellt. Es lassen sich in der Kontaktmasse drei Zonen unterscheiden, die Aufheizzone, die Reaktionszone und die Auslaufzone. Die Reaktionszone zeichnet sich durch ein sehr deutliches Temperaturmaximum und einen sehr steilen Anstieg der Umsetzungskurve aus.

3. In den gemessenen Bereichen verhalten sich die Ausbeuten bei den verschiedenen Massen umgekehrt proportional der Strömungsgeschwindigkeit der Gase.

4. Es wurde gefunden, dass hinsichtlich Ausbeute und gewichtsmässig umgesetzter Menge eine Masse von 5—6% Vanadinpentoxyd-Gehalt am besten ausgenützt ist.

5. Es wurde versucht, das Temperaturmaximum durch Benützung einer Kontaktmasse mit abgestuftem Vanadinsäuregehalt zu steuern, was auch gelungen ist.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel,
Betriebsabteilung.
