

myll

[26]

Über die Abhängigkeit der Leistung des Vanadin-
katalysators beim Schwefelsäurekontaktprozeß von
gasförmigen Verunreinigungen, wechselnden
Versuchsbedingungen und verschiedenen Aktivatoren

Von der Technischen Hochschule Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Abhandlung

Vorgelegt von Dipl.-Ing. Helmut Siegert

*

Einlieferungstag: 17. September 1936

*

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Fricke

Mitberichterstatter: Prof. Dr. G. Grube

1937

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 35



III 38253

Inhalt:

Einleitung	1
1. Der Einfluß von Kohlenoxyd auf den Schwefelsäurekontakt- prozeß	1
2. Die Einwirkung von Wasserstoff auf den Kontaktprozeß	3
3. Die Reaktion des Ammoniaks am Vanadinkontakt	4
4. Die Arsenvergiftung	5
5. Direkte Verbrennung von H_2S zu H_2SO_4 am Vanadinkontakt ...	7
6. Versuche mit höher konzentrierten Gasen und gesteigerter Gas- geschwindigkeit	7
7. Die Wirkungsweise von Aktivatoren auf den Vanadinkontakt....	8
Zusammenfassung	10



Diese Dissertation

wurde als Beiheft 26 zu den Zeitschriften des Vereins Deutscher Chemiker (Verlag Chemie, Berlin) veröffentlicht

Auszug veröffentlicht Angew. Chem. 50, 319 [1937].

B-ka GPG
D/5-1123/5

Über die Abhängigkeit der Leistung des Vanadinkatalysators beim Schwefelsäurekontaktprozeß von gasförmigen Verunreinigungen, wechselnden Versuchsbedingungen und verschiedenen Aktivatoren.

Einleitung.

Der Vanadinkatalysator ist auf dem besten Wege, sich weitestgehend in der Kontaktschwefelsäureindustrie durchzusetzen. Sein Vorzug ist begründet durch hohe Aktivität und mäßige Herstellungskosten. In neuerer Zeit hat seine Verbreitung einen besonderen Aufschwung erfahren, da er seine Eignung für die sog. „nasse Katalyse“ in vollem Maße erwiesen hat. Dieser Katalysator gestattet, stark wasserdampfhaltige Gase, wie sie z. B. bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd und Wasser anfallen, auf Schwefelsäure zu verarbeiten. Unter diesen Umständen ist es von Interesse, den Einfluß von Bestandteilen technischer Gase, deren SO_2 -Gehalt zur Säurefabrikation Verwertung findet, auf die Wirksamkeit des Vanadinkontaktes zu untersuchen. Vorliegende Arbeit befaßt sich insbes. mit der Abhängigkeit des Umsatzes, den ein Gehalt an Kohlenoxyd, Wasserstoff, Arsenik, Ammoniak, Schwefelwasserstoff nach sich zieht, und sucht weiter die chemischen Ursachen zu finden. Es werden Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit der Vanadinsubstanz bei höheren Konzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten wiedergegeben und die Wirkung der Aktivatoren einer Betrachtung unterzogen. Zur Verwendung kam bei allen Versuchsreihen ein Kalium-Vanadinkatalysator auf Kieselsäurebasis, wie er heute in ausgedehntem Maße in der Kontaktschwefelsäureindustrie Verwendung gefunden hat.

Die Masse war in Stäbchenform gepreßt mit einer Länge von etwa 10 mm und einem Durchmesser von 4 mm. Die Herstellung derartiger Massen wird von der I. G. Farbenindustrie, dem Aussiger Verein und der Selden-Company betrieben.

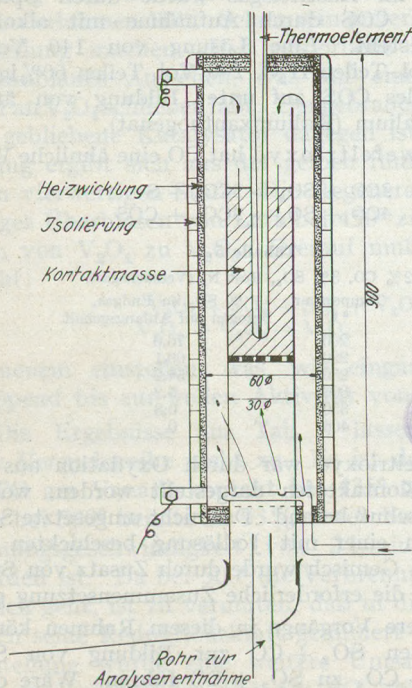


Abb. 1. Kontaktofen mit Vorwärmung.

Für die Kontaktversuche wurde ein Ofen mit elektrischer Heizung benutzt (s. Abb. 1). Ein Porzellanrohr von 30 mm

1. W. steckt in einem zweiten mit einem inneren Durchmesser von 60 mm, das die Heizwicklung trägt. Der Ofen steht senkrecht. Das Gas tritt unten zwischen beiden Rohren ein, wird an der Wandung vorgewärmt, gelangt oben in das innere Rohr, in dem sich auf einer Siebplatte die Kontaktmasse befindet, und verläßt unten wieder die Apparatur. In dem Katalysator steckt ein Schutzrohr für ein Thermoelement. Durch Verschieben des Elementes läßt sich leicht die heißeste Stelle, nämlich die Reaktionszone, feststellen. Seinem Aufbau und seiner Wirkungsweise nach ähnelt der Ofen einem technischen Schichtofen. Vor und hinter der Apparatur ist je eine Abzweigung zur Entnahme von Gasproben angebracht, um die jeweiligen Umsätze zu ermitteln. Das Schüttvolumen der Kontaktmasse, das bei allen Versuchen beibehalten wurde, betrug $100 \text{ cm}^3 = 14 \text{ cm}$ Schichthöhe. Der Gasstrom wurde jedesmal auf 2 l/min einreguliert, das bedeutet eine Strömungsgeschwindigkeit im inneren Rohr von 4,7 cm/s bei 20° , 12,0 cm/s bei 450° und 27,0 cm/s bei 450° in der Kontaktmasse.

Um den Katalysator und die Apparatur auf ihre Brauchbarkeit hin zu prüfen, wurden zuerst einige Umsatzmessungen ohne weitere Zusätze im Gas durchgeführt. Durch Strömungsmesser wurde ein Gemisch von 5% SO_2 und 95% Luft eingestellt. Das Schwefeldioxyd wurde einer Bombe, die Luft einer Preßluftanlage entnommen.

Tabelle 1.

Temperatur $^\circ \text{C}$	Umsatz %
360	87,9
386	92,4
400	96,65
410	97,36
425	97,9
436	98,1
450	98,1
470	97,8
505	97,5

Bei Beginn des Versuches wurde beobachtet, daß der Katalysator große Mengen SO_2 und SO_3 adsorbierte, da auch nach 1–2 h noch nur geringe Mengen SO_2 und SO_3 im Endgas festzustellen waren. Seine volle Wirkung kam erst nach etwa 24 h Betriebsdauer zur Geltung. Auch wenn eine neue Temperatur gewählt wurde, mußten mindestens 6 h vergehen, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte und die Ausbeute den Höchstwert erreichen konnte. Die Analysen wurden nach der Methode von Reich gehandhabt. Durch je eine Waschflasche vor und hinter dem Kontakt mit $10 \text{ cm}^3 \text{ n}/_{10}$ Jodlösung wurde mit Hilfe eines Aspirators das zu bestimmende Gas gesaugt. Aus dem Verhältnis der ausgeflossenen Wassermengen läßt sich leicht der Umsatz bestimmen. Die Volumenkontraktion wurde dabei in Rechnung gezogen.

$$\text{Umsatz in } \% = \frac{100 \text{ N} - 10 \text{ M}}{\text{N} - 0,6}$$

N = Volumen des ausgeflossenen H_2O im Austrittsgas.
M = Volumen des ausgeflossenen H_2O im Eintrittsgas.

1. Der Einfluß von Kohlenoxyd auf den Schwefelsäurekontaktprozeß.

Daß zwischen der Reinheit eines Gases und dem Umsatz bei gleichbleibender Menge Kontaktsubstanz ein Zusammenhang bestehen muß, liegt auf der Hand. 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. Die Einwirkung von CO auf den Vanadinkontakt wird ähnlich der auf den Platinkontakt sein. *Bredig*¹⁾ hat gefunden, daß CO die Katalyse am Platin zuerst lähmt, nach einiger Betriebsdauer aber ein Ansteigen des Umsatzes nach sich zieht, und führte dies auf eine Auflockerung der Oberfläche oder Entfernung von Giften durch das CO zurück. *E. M. Jakimetz* und *N. P. Bakima*²⁾ ließen in zehntägiger Versuchsdauer auf einen Vanadinkontakt, und vergleichsweise auf einen solchen aus Platin, ein Gas mit 5% CO zur Einwirkung kommen. Es zeigten sich in keinem der Fälle irgendwelche Lähmungsmerkmale. Bei Erhöhung des CO-Gehaltes von 5 auf 10% trat ein geringfügiges Absinken der Ausbeute ein, dessen Ursache wohl in Sauerstoffmangel zu suchen ist. Der Veröffentlichung ist leider keine Angabe über Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Art der Vanadinmasse zu entnehmen. Da aber CO als häufiger Begleiter von Kokerei- und Röstgasen auftritt, deren SO₂-Gehalt auf Schwefelsäure zu verarbeiten verlohnt, ist eine genaue Untersuchung von Interesse. Es wurde ein Gas gewählt, das 5% SO₂, 5% CO und 90% Luft aufwies. Die Temperatur wurde auf 435° festgelegt, da sich hier die vorteilhaftesten Ergebnisse für die Katalyse gezeigt haben. In Tab. 2 sind die Werte über die Abhängigkeit der Reaktion bei längerem Einfluß von CO zu entnehmen.

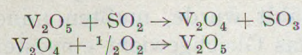
Tabelle 2.

2 l/m, 100 cm ³ Masse, 435°	
h	Umsatz %
0	98,2
8	96,1
12	91,8
20	85,2
26	82,9
32	83,0
46	82,8

SO₂ wurde, wie eingangs erörtert, und CO auf die übliche volumetrische Art durch Absorption in ammoniakalischer CuCl-Lösung bestimmt. Im Gegensatz zum Platinkontakt läßt sich hier ein Abklingen der Katalyse beobachten. Ein Versuch, ihn durch Überblasen von Luft zu regenerieren, ergab ein langsames Ansteigen seiner Wirksamkeit.

Es werden nun nachfolgend die Möglichkeiten ins Auge gefaßt, die eine Vergiftung verschulden könnten.

1. Die Ursache konnte auf eine Reduktion der höheren Oxyde des Vanadins zu niederen durch das CO zurückzuführen sein, wodurch eine Störung des Reaktionsschemas



zu befürchten ist. Um dies festzustellen, wurde erst einmal die Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlendioxyd am Kontakt studiert. Ein Gasstrom von 5% CO gegen 95% Luft wurde durch die Apparatur geschickt. Die Umsätze in Abhängigkeit von den Temperaturen gibt folgende Zusammenstellung:

Tabelle 3.

100 cm ³ Masse, 2 l/min	
Temperatur °C	Umsatz %
410	7,45
435	16,1
450	23,7
485	77,4
500	92,6
550	100,0

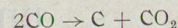
Bei der Berechnung der Umsätze ist die Volumenkontraktion berücksichtigt. Weiterhin wurden 2 Schiffchen, wovon das eine mit V₂O₄, das zweite mit V₂O₅ beschickt war, der Einwirkung von sauerstofffreiem CO ausgesetzt. Bei 500° trat eine Reduktion des V₂O₅ zu V₂O₄ ein. V₂O₄ wurde nur äußerst langsam zu V₂O₃ in beiden Proben reduziert. Bei 550° erst wurde V₂O₃ etwas lebhafter gebildet. Das Vanadintrioxyd

¹⁾ Anorganische Fermente, Leipzig 1911.

²⁾ J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlenosti] 1934, Nr. 2, 21; Chem. Ztrbl. 1934, II, 2428.

zeigt die Eigenschaft, beim Erhitzen sich äußerst lebhaft zu oxydieren. Nach diesem Befund ist eine Reduktion zu V₂O₃ in der Kontaktmasse nicht zu befürchten.

2. Die Lähmung des Kontaktes konnte möglicherweise auf dem Zerfall von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd und Kohlenstoff beruhen.

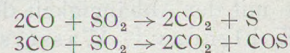


Die Abscheidung von Kohlenstoff geht schon bei 450° namentlich unter dem Einfluß von Nickel- und Eisenkatalysatoren in beträchtlichem Maße vonstatten. So sind schon zwischen 450 und 500° Gase mit 95% CO₂ und 5% CO aus reinem Kohlenoxyd erhalten worden. Diese Kohlenstoffabscheidung ist am Platinkontakt festgestellt worden. Sie wird ebenfalls durch Metalloxyde, z. B. Al₂O₃ und Fe₂O₃ begünstigt, wie sie auch die Vanadinkontaktmasse als Verunreinigung der Diatomenerde enthält.

Eine aus diesen Gründen ausgeführte Kohlenstoffanalyse in der verdorbenen Vanadinmasse hatte ein negatives Ergebnis.

3. Eine dritte Untersuchung befaßt sich mit der Einwirkung von CO auf SO₂. Ein Gasgemisch mit 5% CO, 5% SO₂ und 90% Stickstoff kam zur Verwendung.

Die Analysen im Austrittsgas ergaben einen schwankenden Gehalt an SO₂, CO₂, S und COS. Kohlenoxyd war nicht mehr nachzuweisen. Kohlenoxyd reduziert also SO₂ zu Schwefel, der dann teilweise zu COS umgebildet wird.



Um besonders deutlich die starke Reduktionswirkung des CO zu zeigen, wurden die Strömungsmesser daraufhin auf 15% CO, 5% SO₂, 80% N₂ eingestellt.

Tabelle 4.

100 cm ³ Masse, 2 l/min		
Temperatur °C	Umsatz zu:	
	S %	COS %
200	23,0	0
220	31,2	Spuren
250	44,3	4,5
300	91,2	8,2
400	83,8	15,9
450	83,5	19,4

Die Reaktionsprodukte wurden volumetrisch bestimmt. Im Eintrittsgas wurde SO₂ durch Absorption in 30%iger NaOH, CO in ammoniakalischer CuCl-Lösung ermittelt. Der Gehalt an CO₂ + SO₂ im Austrittsgas wurde durch Spülen mit 30%iger NaOH, COS durch Aufnahme mit alkoholischer Kalilauge festgestellt. Eine Lösung von 140 Vol.-Teilen Äthanol, 160 Vol.-Teilen H₂O, 200 Vol.-Teilen 60%iger KOH nimmt leicht alles COS auf unter Bildung von äthylthio-kohlensaurem Kalium (Kaliumxanthogenat).

4. Auf Schwefeltrioxyd hat CO eine ähnliche Wirkung.

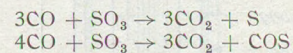


Tabelle 5.

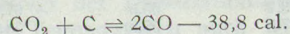
12% CO, 3% SO ₃ , Rest N ₂ (Versuchsgas).	
Temperatur °C	% SO ₂ im Endgas, bezogen auf Anfangsgehalt
200	76,0
220	69,1
250	54,2
300	5,2
350	0,8
400	0

Das Schwefeltrioxyd war durch Oxydation aus SO₂ in einem zweiten Kontaktofen dargestellt worden, wobei sich das SO₂ im Überschuß befand. Das nicht umgesetzte Schwefeldioxyd wurde in einer mit Jodlösung beschickten Vorlage entfernt. Diesem Gemisch wurde durch Zusatz von Stickstoff und Kohlenoxyd die erforderliche Zusammensetzung gegeben.

5. Als weitere Vorgänge in diesem Rahmen könnte die Reaktion zwischen SO₂ + CO zur Bildung von SO₃ + C oder aber SO₂ + CO₂ zu SO₃ + CO führen. Wäre dies tatsächlich möglich, müßte man in der Praxis bei CO₂-haltigen Gasen mit geringerem Sauerstoffgehalt auskommen. Die Untersuchungen von *Nernst* und *v. Wartenberg*³⁾ ergaben, daß

³⁾ Z. Ver. dtsh. Ing. 49, 1426 [1905].

bei 450—500°, also Temperaturen, wie sie der Schwefelsäurekontaktprozeß erfordern muß, noch keine wesentliche Dissoziation von CO₂ eingetreten ist. Es ist deshalb wohl kaum anzunehmen, daß eine Umsetzung SO₂ + CO₂ → SO₃ + CO nachweisbar ist. Aber eine andere Reaktion, deren Verlauf auf den ersten Blick auch wenig wahrscheinlich zu sein scheint, gab Anlaß zu dieser Untersuchung. Leitet man nämlich Kohlensäure bei dunkler Rotglut über Kohle, so tritt auch eine Reaktion mit negativer Wärmetönung auf.



Die Gleichgewichtsverhältnisse sind in nachfolgender Aufstellung dem angeführten Schrifttum entnommen^{4, 5)}.

Tabelle 6.

Temperatur °C	% CO ₂	% CO
500	94,6	5,4
550	88,0	12,0
600	77,0	23,0
700	41,3	58,7
1000	0,9	99,1

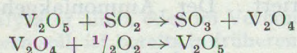
Wenn man nun weiter die Werte der Bildungs- und der Zerfallswärmen folgender Gleichungen in Rechnung zieht, ergibt sich eine wenig verheißungsvolle Aussicht.

1. $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} - 38,8 \text{ cal.}$
2. $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2 + 45,8 \text{ cal.}$
3. $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 68,0 \text{ cal.}$
4. $\text{CO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{CO} - 45,1 \text{ cal.}$

Der tatsächliche Verlauf von Reaktion 4 würde für den Kontaktprozeß eine erhebliche Wärmeeinbuße bedeuten.

Die Apparaturanordnung blieb die gleiche. 5% CO₂, 5% SO₂, 90% N₂ wurden bei 21/min Gasgeschwindigkeit zur Reaktion gebracht. Die Vanadinkontaktmasse war durch Raschigringe ersetzt; da ja die Reaktion V₂O₅ + SO₂ = SO₃ + V₂O₄ die Beobachtung der SO₃-Bildung vereitelt hätte. Es wurden Messungen bei 400, 450 und 500° vorgenommen, indem der SO₂-Gehalt kontrolliert wurde, ohne daß die vermeintliche Reaktion wahrzunehmen gewesen wäre.

Von all den angeführten Versuchen zur Klärung der Vergiftung des Vanadinkontaktes kann man nur die Vorgänge, die in Tab. 4 und 5 dargelegt sind, verantwortlich machen. Die Ursache des Rückganges der Ausbeuten ist nur der Reduktionswirkung des Kohlenoxyds auf SO₂ und auf SO₃ zuzuschreiben. Hierdurch wird eine Verschiebung des Gleichgewichts bewirkt, die den Prozeß langsam erlahmen läßt. Schon rein äußerlich läßt sich diese Feststellung machen. Der verdorbene Katalysator zeigt ein graublaues Aussehen, was auf einen überwiegenden Gehalt an V₂O₄ schließen läßt. Der gebrauchte, aber leistungsfähig gebliebene Katalysator dagegen ist blaugrün. Seine Färbung ergibt sich aus der gelben fünfwertigen und der blauen vierwertigen Stufe. Die Regeneration erfordert ein kräftiges Überblasen von Luft bei 450° zur teilweisen Oxydation von V₂O₄ zu V₂O₅. Hierauf muß sich das Gleichgewicht:



von neuem einstellen, was, wie eingangs erwähnt, nur schleppend bis zur vollen Aktivität vonstatten geht.

Die Ergebnisse aus Tab. 3 lassen einen Abschluß dieser Versuchsreihe nicht zu. Es ist dort zu entnehmen, daß CO am Vanadinkontakt bei 435° nur zu 16,1%, dagegen bei 500° bereits zu 93% unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit von 21/min zu Kohlensäure geworden ist. Da bei 500° die Verbrennung ziemlich leicht vor sich geht, ist zu vermuten, daß in diesem Temperaturbereich seine Reduktionskraft gemildert wird. Nach dieser Feststellung wurde eine weitere Umsatzbestimmung bei 500° mit wiederum 5% CO, 5% SO₂, 90% Luft unter den oben besprochenen Versuchsbedingungen durchgeführt.

⁴⁾ Boudouard, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 128, 822 [1899].
⁵⁾ Ann. Chim. Physique 24, 5. [1902].

Tabelle 7.

h	Umsatz %
0	97,9
8	97,4
17	96,5
24	95,2
31	94,5
38	94,1
44	94,2
51	94,3

Das Ergebnis gibt den Vermutungen Recht. CO setzt sich mit Luft gemischt leichter bei höheren Temperaturen zu CO₂ um, vielleicht schon ehe es überhaupt in den Kontakt eintritt. Seine Reduktionswirkung tritt gemäßigt in Erscheinung. In Abb. 2 sind beide Versuchsreihen graphisch

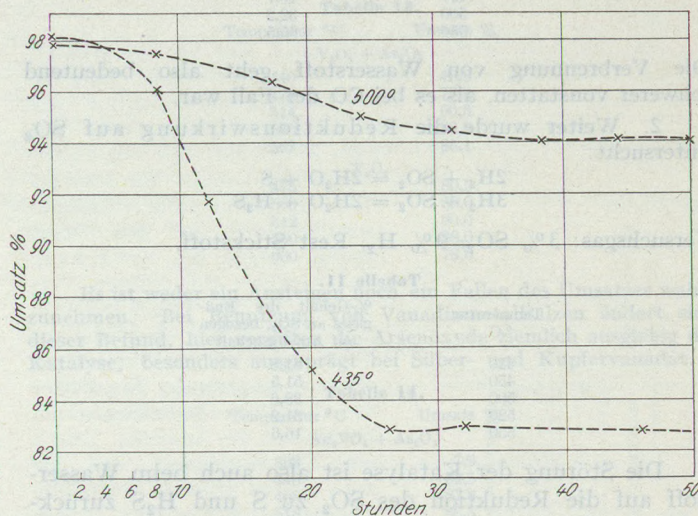


Abb. 2. Abhängigkeit der CO-Vergiftung von der Temperatur bei 435° und 500°.

in Vergleich gezogen. Die bei 500° vergiftete Masse hatte gegensätzlich zum ersteren Fall, nachdem unter Ausschluß des CO der Kontaktprozeß weiter gelaufen war, bereits nach 4 h wieder vollen Nutzeffekt aufzuweisen. Die Regenerierungsversuche an beiden gelähmten Kontakten werden vergleichsweise beifolgend wiedergegeben.

Tabelle 8.

Temperatur °C	h	Umsatz %
450	0	83
	5	85,6
	13	94,5
	17	97,64
500	0	94,3
	4	97,94

Die praktische Folgerung des Besprochenen wäre: soll ein Gas mit Kohlenoxydgehalt zur Schwefelsäurefabrikation verwertet werden, muß man bei Temperaturen um 500° arbeiten, um keine empfindliche Einbuße im Umsatz in Kauf nehmen zu müssen.

2. Die Einwirkung von Wasserstoff auf den Kontaktprozeß.

Die Versuchsbedingungen 21/min Gasstrom, 100 cm³ Masse wurden beibehalten. Das zur Katalyse gebrachte Gas hatte eine Zusammensetzung von 5% SO₂, 5% H₂, Rest Luft.

Tabelle 9.

Temperatur °C	h	Umsatz %
435	0	97,9
	8	97,6
	16	96,3
	24	94,7
	32	91,6
	40	91,5

Auch bei Wasserstoffzusatz läßt sich ein Abklingen der Katalyse feststellen. Nach insgesamt 32 h ging die Ausbeute auf 91,6 zurück, um sich auf dieser Höhe zu

halten. Die Vergiftung erreichte beim Wasserstoffzusatz nicht dasselbe Ausmaß wie bei CO. Die Art und Weise der Wirkung wurde ähnlich der des CO angenommen, entsprechende Versuchsreihen wurden durchgeführt.

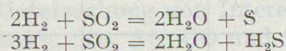
1. Zur Beobachtung des Verbrennungsgrades von Wasserstoff am Vanadinkontakt wurden einige Messungen an einem Versuchsgas mit 5% H₂, Rest Luft, durchgeführt. Mit 100 cm³ Masse und 2 l/min Gasgeschwindigkeit sind folgende Ergebnisse zu verzeichnen:

Tabelle 10.

2H ₂ + O ₂ = 2H ₂ O	
Temperatur °C	Umsatz %
400	12,8
450	19,7
500	32,2
550	65,5

Die Verbrennung von Wasserstoff geht also bedeutend schwerer vonstatten, als es bei CO der Fall war.

2. Weiter wurde die Reduktionswirkung auf SO₂ untersucht:



Versuchsgas: 3% SO₂, 9% H₂, Rest Stickstoff.

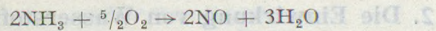
Tabelle 11.

Temperatur °C	%-Gehalt des Endgases an SO ₂ , bezogen auf Anfangsgehalt
420	61,8
450	51,5
500	38,6
520	31,2
550	16,6

Die Störung der Katalyse ist also auch beim Wasserstoff auf die Reduktion des SO₂ zu S und H₂S zurückzuführen. Die wechselseitigen Gleichgewichte zwischen den Vanadinoxyden und den gasförmigen Reaktionsteilnehmern werden durch Zusatz des neuen reduzierenden Faktors Wasserstoff nach der Seite des V₂O₄ hin verschoben. Allmählich mit fortschreitender Versuchsdauer überwiegt der Gehalt an V₂O₄, äußerlich an der graublauen Farbe der Masse erkenntlich.

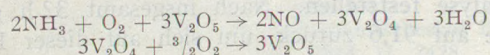
3. Die Reaktion des Ammoniaks am Vanadinkontakt.

Ein Gas mit 5% SO₂, 5% NH₃, 90% Luft wurde zu einer Umsatzbestimmung herangezogen, um auf eine mögliche Reduktionswirkung ähnlich der des Wasserstoffs zu prüfen. Das Ammoniak wurde, um eine Verstopfung der Zuleitung durch Bildung von NH₄H₂SO₃ + (NH₄)₂SO₃ zu vermeiden, oben in die Apparatur ohne besondere Vorwärmung eingeblasen. Ein 40stündiger Versuch ergab kein Abklingen des Katalysators, er behielt seine volle Aktivität = 98% Ausbeute. Im Abgas und in der kondensierten Säure traten Spuren NO₂ auf. Diese Erscheinung gab zu einer Untersuchung über die Möglichkeit einer Reaktion:



den Anstoß.

Das Verhalten einer Mischung von 5% NH₃ mit Luft ohne Zusatz von SO₂ wurde vorläufig in einem mehr orientierenden als exakten Versuch behandelt. Die Temperaturen wurden langsam bis auf 600–800° erhöht, wie sie bei der Ammoniakoxydation üblich sind, wobei eine Steigerung der Stickoxydmenge zutage trat. Weiter ergab sich als günstigste Konzentration ein Gehalt von 6–9% NH₃. Die Wirkung der Kontaktmasse war auch hier vom Verhältnis V₂O₅: V₂O₄ abhängig und erreichte ihr Maximum erst nach einiger Versuchsdauer. Da die Masse beim Gebrauch von einer anfangs gelben Färbung in eine grünblaue übergeht, so ist der Reaktionsverlauf sicherlich nach folgendem Schema zu denken:



Die genauen Werte der Ausbeuten in Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit gibt folgende Tabelle:

Tabelle 12.

Temperatur °C	Umsatz % zu Stickoxyden			
	2 l/min	3 l/min	6 l/min	10 l/min
600	6,2	7,2	6,6	4,3
650	33,4	35,0	32,0	28,0
700	59,8	62,1	61,7	58,9
725	67,6	69,2	68,9	64,6
740	67,6	69,0	69,3	65,0
760	63,7	65,5	67,0	66,48
800	57,5	57,8	58,2	65,0

Die Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde folgendermaßen gehandhabt. 2 Rundkolben von 2 l Inhalt wurden mit 2 gut passenden Gummistopfen verschlossen, die beide einen Tropftrichter und eine mit Hahn versehene Capillare trugen. Die Behälter wurden evakuiert und der restliche Druck gemessen. Hierauf ließ man mittels Niveauflasche und Schlauch Wasser von Zimmertemperatur einfließen, bis in beiden Gefäßen bei gleicher Höhe der Flüssigkeit Gleichgewicht eingetreten war. Das Volumen des eingeströmten Wassers wurde durch Ausgießen in ein Meßgefäß bestimmt. Zur Gasentnahme wurden die gut ausgetrockneten Kolben auf dasselbe Vakuum gebracht und dann an den beiden Abzweigungen vor und hinter dem Kontakt gleichzeitig mit Gas gefüllt. Die Gasentnahme muß sehr langsam und vorsichtig gehandhabt werden, um ein Zurückströmen der Außenluft auszuschalten. Zu diesem Zweck war an den Glashahn (s. Abb. 3) ein Glas-

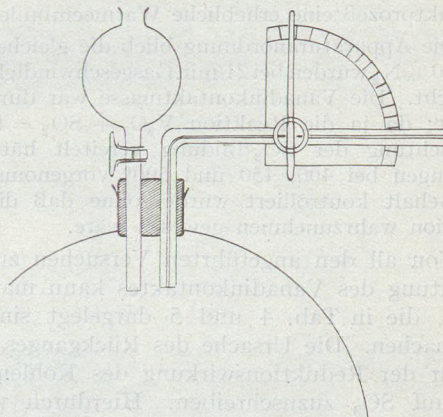


Abb. 3.

stab angeschmolzen, der über einen Meßwinkel drehbar eine vorsichtige Regelung ermöglichte. Nach Schließung des Hahnes läßt man die Temperatur sich mit der des Raumes ausgleichen, um dann nochmals kurz den Hahn zu öffnen. Nun läßt man in den einen Kolben zur Bestimmung des Ammoniaks $\frac{n}{10}$ H₂SO₄ eintreten, in den zweiten etwa 10 cm³ Perhydrol zur Oxydation von NO zu NO₂, dann etwas Wasser. Nachdem alles NO₂ aufgenommen ist, wird mit $\frac{n}{10}$ NaOH die Salpetersäure titriert. Der Ammoniakgehalt ist dann in Volumprozent:

$$\text{Vol.-% NH}_3 = \frac{2,24 \cdot 100 \cdot \text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4}{\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O} + 2,24 \cdot \text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{HCl}}$$

Unter cm³ H₂O wird der Inhalt des evakuierten Kolbens bzw. das Volumen des eingeströmten H₂O verstanden.

$$\text{Vol.-% NO}_2 = \frac{2,24 \cdot 100 \cdot \text{cm}^3 \frac{n}{10} \text{NaOH}}{\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O} + 2,24 \cdot \frac{n}{10} \text{NaOH} \cdot 2,9}$$

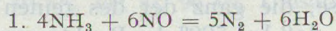
Zur Berücksichtigung der eingetretenen Volumenkontraktion kann für die gesamte Acidität zur Abkürzung der Methode der Faktor 2,9 angenommen werden.

$$\text{Umsatz \%} = \frac{\text{Vol.-% NO} \cdot 100}{\text{Vol.-% NH}_3}$$

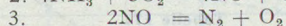
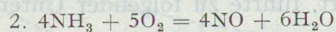
Bei der Verbrennung des Ammoniaks mit Luft sind schon bei 400° Stickoxyde wahrnehmbar. Bei 500° beträgt die Ausbeute etwa 1%, bei 600° bereits 7,2%. Unter 400° ist das Hauptprodukt der Umsetzung Stickstoff und Wasser. Ab 650° führt die Oxydation des Ammoniaks in der Hauptsache

zu Stickoxyden. Die Umsätze hängen zwischen 700—750° verstärkt von der Verweilzeit der Gase am Kontakt ab. Die Ausbeuten an Stickoxyden fallen nach Erreichung eines Maximums, wobei die Temperatur um so höher liegen kann, je geringer die Berührungszeit geregelt ist. Bei 800° konnte noch bei 10 l/min Gasstrom eine Ausbeute von 65% erzielt werden. Die gesteigerte Strömungsgeschwindigkeit unterbindet den allzu schnellen Zerfall des Ammoniaks und der Stickoxyde. Dieser ist beim Ammoniak schon unter 450° festzustellen. Dann steigt der Dissoziationsgrad rasch an. NO zerfällt bei diesen Temperaturen auch leicht am Vanadinkontakt. Treffen nun NH₃ und NO in dieser Temperaturzone zusammen, so steigt die Zersetzlichkeit beider Stoffe. Als Verbrennungsprodukte des Ammoniaks konnten NO, NO₂, N₂O, N₂ und H₂O beobachtet werden. Die Ausbeute zeigte bei 3 l/min Gasgeschwindigkeit einen Höchstwert.

Die Vorgänge lassen sich zwanglos damit erklären, daß die Reaktion



zu vernachlässigen ist. Die Bilanz des Gesamtvorganges ist durch die Geschwindigkeit der beiden folgenden Reaktionen



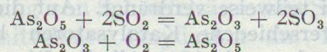
gegeben. Der Höchstumsatz ist also lediglich durch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten K₂ und K₃ bedingt. Gleichung 2 muß außerordentlich rasch, Gleichung 3 dagegen langsamer verlaufen.

4. Die Arsenvergiftung.

Der außerordentlich schädigende Einfluß von Arsen auf Platin, sowohl in kolloidaler Form in Lösungsmitteln als auch im metallischen Zustand, ist zur Genüge bekannt. Im Gegensatz dazu werden der Eisenoxyd- und der Vanadinkontakt als arsenbeständig angesehen. Für diese Eigenschaften wird in zahlreichen Patenten, vor allem auf amerikanischer Seite, geworben.

Die Vorarbeiten auf diesem Gebiet werden im folgenden Abschnitt behandelt.

Lunge und Pollit⁶⁾ untersuchten die Kontaktwirkung des mit As₂O₃ versetzten Eisenoxyds und gaben an, eine wesentlich bessere Umsetzung durch diesen Zusatz bekommen zu haben. Lunge und Reinhard⁷⁾ verwendeten As₂O₅ als Katalysator und schrieben diesem Oxyd gute Aktivität zu. Nach ihrer Ansicht ist As₂O₅ den Kontaktsubstanzen V₂O₅ und Fe₂O₃ an die Seite zu stellen. Die Arsensäure war auf Bimssteinstücke aufgetragen worden und gab auf diese Weise bei der äußerst geringen Strömungsgeschwindigkeit von 23 cm³/min eine Ausbeute von 54% bei 680°. Dies bedeutet im Vergleich zu V₂O₅ einen um 40% tiefer stehenden Umsatz, der von Neumann⁸⁾ bei 575° zu höchstens 90% bei einem Gasstrom von 150 cm³/min angegeben wird. Auch hier läßt sich der Reaktionsmechanismus wie im Falle des Vanadins deuten:



Daß As₂O₅ als Katalysator allein oder im Verband mit V₂O₅ brauchbare Ergebnisse liefern soll, ist bereits in früheren Jahren im D. R. P. 194084 des Vereins Chemischer Fabriken, Mannheim, bekanntgegeben. Dagegen spricht Küster⁹⁾ eine gegenteilige Ansicht aus. Seine Versuche zeigen, daß mit Arsenik beladenes Eisen mit steigendem Gehalt wesentlich schlechtere Wirkung hat. Auf Veranlassung Lunges befaßte sich Berl^{10, 11)} mit diesem Thema. Er studierte die Reaktionsgeschwindigkeit $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ am Arsensäureanhydrid. Die Reaktion setzt bei Temperaturen von 300° ein. Da die Arbeiten an ruhenden Gasgemischen ausgeführt worden sind, können sie nicht zu einem Vergleich herangezogen werden. Ähnlich den besprochenen Veröffentlichungen sind die Ergebnisse von Neumann und Jüttner¹²⁾: Arsenpentoxyd allein hat die Fähigkeit, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd zu katalysieren.

⁶⁾ Z. angew. Chem. **15**, 1105 [1902].

⁷⁾ Ebenda **17**, 1041 [1904].

⁸⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 704 [1928].

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **42**, 453 [1904].

¹⁰⁾ Z. angew. Chem. **16**, 252 [1905].

¹¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **44**, 367 [1905].

¹²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 87 [1930].

Diese Eigenschaft steht aber noch hinter der Wirkung des Fe₂O₃ zurück. Das Maximum wird bei 660° mit etwa 54% Umsatz erreicht. Der Vorgang spielt sich im selben Oxydations- und Reduktionsschema ab, wie wir es vom Vanadin her kennen. Der Oxydationsprozeß erfolgt äußerst leicht und rasch. Aus diesem Grunde sollen Arsenoxyde, gleichgültig, ob man vom As₂O₃ oder vom As₂O₅ ausgeht, beim Zusatz zu oxydischen Katalysatoren in den Fällen als Aktivatoren gelten, wo die Reduktion an sich zu langsam verläuft. Es wird auf den Fall des Fe₂O₃-Katalysators verwiesen, wo Arsenzusatz die Leistung steigert. Die aktivierende Wirkung unterbleibt, wenn der Reduktionsgang an sich schon schnell genug vor sich geht, so beim V₂O₅. Die Wirkung wird weder gesteigert noch gelähmt. Die Verfasser benutzten als Trägersubstanz Bimssteinstücke, auf die 10 g V₂O₅ gegen 1 g As₂O₅ aufgetragen waren. Die Ergebnisse sind aus Tab. 13 zu ersehen, nebst den Umsätzen, die mit reinem V₂O₅ erhalten worden sind.

Tabelle 13.

Temperatur °C	Umsatz %
V ₂ O ₅ + As ₂ O ₅	
440	48,9
470	77,3
514	90,3
530	88,0
567	85,1
V ₂ O ₅	
475	80,5
500	88,0
512	90,0
550	88,0
600	78,0

Es ist weder ein Ansteigen noch ein Fallen des Umsatzes wahrzunehmen. Bei Benutzung von Vanadinmetallsalzen ändert sich dieser Befund, hier vergiften die Arsenoxyde ziemlich ausgiebig die Katalyse, besonders ausgeprägt bei Silber- und Kupfervanadat.

Tabelle 14.

Temperatur °C	Umsatz %
Ag ₃ VO ₄ + As ₂ O ₅	
393	7,9
448	52,5
498	87,3
518	86,5
560	83,8
Ag ₃ VO ₄	
375	92,0
425	96,5
450	97,0
500	95,0
550	88,0

Dieselbe Beobachtung, nur schwächer und weniger ausgeprägt, machten Neumann und Jüttner beim Kupfervanadat.

Tabelle 15.

Temperatur °C	Umsatz %
Cu ₃ (VO ₄) ₂ + As ₂ O ₅	
455	54,3
495	84,9
518	89,6
535	87,4
575	81,2
600	75,2
Cu ₂ (VO ₄) ₂	
450	55,2
500	89,6
512	91,3
525	89,1
550	86,5
600	76,1
650	63,3

Aus obigem Befund lassen sich wohl auf keinen Fall Rückschlüsse technischer Art machen. Die Beanspruchung der Katalysatoren war eine äußerst geringe. Die beiden Verfasser wählten im Falle des Vanadinarsenkatalysators eine Strömungsgeschwindigkeit von 150 cm³/min auf eine Masse, die 10 g V₂O₅ gegenüber 1 g As₂O₅ enthielt. Die wiedergegebenen Werte müssen sich bei einem Gasstrom von 2 l/min auf 4—8 g V₂O₅, womit man in der Praxis durchschnittlich arbeitet, stark verschieben.

Noch eine weitere Veröffentlichung ist an dieser Stelle zu besprechen. J. E. Adadurow und M. A. Guminskaja¹³⁾ äußern zu diesen Fragen folgendes: Die genaue Untersuchung an technischer Masse über die Vergiftbarkeit von Vanadinkatalysatoren zeigte, daß die Annahme der Unvergiftbarkeit nicht zurecht besteht. Es findet an der Oberfläche eine Oxydation des As₂O₃ in As₂O₅ statt, das als eigentliche Ursache der Kontaktlähmung anzusehen ist. Nach Ansicht der Verfasser verläuft der Prozeß an anderen aktiven Zentren als an denjenigen, an welchen die SO₂-Oxydation vonstatten geht. Erst nach einer bestimmten absorbierten Menge an As₂O₅ beginnt die Aktivität äußerst stark nachzulassen. Die Vergiftung ist irreversibel. Auch SO₂ wirkt nicht auf die Arsensäure ein und begünstigt

¹³⁾ Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **5**, 722 [1932]; Chem. Ztrbl. **1933**, I, 2213.

nicht die Entfernung des Arsens von der Katalysatoroberfläche. Ein positiver Einfluß einer Temperatursteigerung wurde nicht beobachtet. Die Verbesserung der Ausbeuten durch verringerte Strömungsgeschwindigkeit des Gases bei gleichen Bedingungen der Temperatur und der Konzentration läßt erkennen, daß die Vergiftung eine Verminderung der Anzahl der aktiven Zentren hervorruft. Nach *Waaser*¹⁴⁾ kommt der Vanadinmasse praktisch absolute Gifffestigkeit zu, eine Feststellung, die sich in der Hauptsache aus den einschlägigen Patenten herleitet.

Die Auffassung über dieses Gebiet ist nach dem Gesagten also recht gegenteiliger Art. In den eigenen Versuchen wurde vor allem den technischen Voraussetzungen Rechnung getragen. Es wurde deshalb das Arsenoxyd nicht von vornherein dem Katalysator zugesetzt, sondern als Bestandteil des Gasstromes zur Wirkung gebracht.

Das SO₂-Luft-Gemisch wurde durch eine Vorlage geleitet, die mit Arsenik beschickt war. Ein Bunsenbrenner hielt die Temperatur etwas unter der Sublimationstemperatur des As₂O₃. *Tammann*¹⁵⁾ gibt die Sublimationstemperatur mit 467° an. Die Vorlage (s. Abb. 4) aus Metall hatte die Form eines

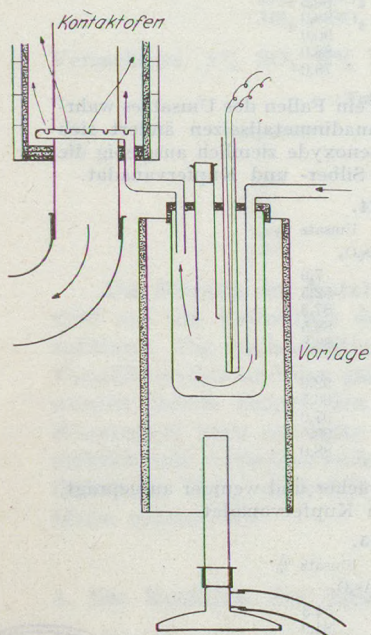


Abb. 4. Vorlage zur Arseniksublimation.

Masse. An Arsenik wurden stündlich etwa 2 g sublimiert und durch den Gasstrom auf den Kontakt gebracht. Das entspricht einem Gehalt von 0,016 g As₂O₃/l.

Tabelle 16.

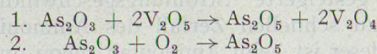
Temperatur °C	insgesamt zugesetzte g As ₂ O ₃	nach h	Umsatz %
435	0	0	97,6
	2	1	97,7
	4	2	97,6
	6	3	98,4
	8	4	95,1
	10	5	91,3
	12	6	87,9
	14	7	84,3
	16	8	81,4
	18	9	79,06
	20	10	75,7

Das Gewicht des Katalysators betrug vor Gebrauch 75,2 g, nach Gebrauch dagegen 105,7 g. Wenn man berücksichtigt, daß das As₂O₃ sich zu As₂O₅ oxydiert hat, sind etwa 80% des Arsens von der Kontaktmasse aufgefangen worden. In einigen orientierenden Versuchen wurde die Fünfwertigkeit des Arsens in der Vanadinmasse festgestellt. Der Sodauszug des Katalysators wurde mit Ammoniak und konz. Ammonchlorid-Lösung versetzt und das ausgefallene NH₄VO₃ filtriert. In einer Probe wurde mit MgCl₂ ein weißer Niederschlag von

¹⁴⁾ Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1930, III, 1458, 1768.
¹⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. 149, 81 [1925].

NH₄MgAsO₄ erhalten. Dann wurde in einer zweiten Probe in salpetersaurer Lösung das Chlorion als AgCl abgeschieden. Im Filtrat konnte mit Silbernitrat die schokoladenbraune Fällung von Ag₃AsO₄ bei neutraler Lösung erhalten werden.

Die Oxydation von Arsenik kann bei 450° nach beiden Reaktionen verlaufen:



Die erste Gleichung verläuft bei 450° mit größerer Geschwindigkeit als die zweite. Dies ruft langsam eine Zunahme des V₂O₄-Gehaltes in der Masse hervor. Das Verhältnis von V₂O₄ und V₂O₅, das im Katalysator als ein ganz bestimmtes zur erforderlichen Höchstaktivität angenommen werden muß, ist durch die Reduktionskraft des As₂O₃ langsam nach V₂O₄ hin verschoben worden. Für diese Auffassung der Vergiftung spricht auch die graue Farbe der Masse, die ganz der des reinen V₂O₄ gleicht. Die Möglichkeit, daß bei 500° die Reaktionsgeschwindigkeit von Gleichung 2 anwächst und so die direkte Reduktionskraft von As₂O₃ gemildert wird, ferner V₂O₄ sich schneller zu V₂O₅ oxydiert, führte zu folgender Untersuchung.

Tabelle 17.

100 cm ³ Masse, 2 l/min., 5% SO ₂ , 95% Luft.			
Temperatur °C	insgesamt zugesetzte g As ₂ O ₃	nach h	Umsatz %
500	0	0	98,2
	2	1	98,2
	4	2	98,06
	6	3	97,8
	8	4	97,8
	10	5	97,5
	12	6	96,4
	14	7	95,2
	16	8	94,0
	18	9	92,5
	20	10	90,8
	22	11	89,1

Anschließend wurde die Zufuhr von As₂O₃ abgebrochen und der Kontaktprozeß mit den reinen Komponenten weitergeführt. Es trat eine völlige Regeneration ein. Nach 10 h wurden Umsätze von 96,2% gemessen. Der Arsengehalt der wieder gebrauchsfähig gewordenen Masse betrug 76% des zur Verwendung gelangten Giftes. Der Befund von *Adaduwow* und *Guminskaja*, daß es sich bei der Arsenvergiftung um eine mechanische Verstopfung der aktiven Zentren handele, konnte also beim Alkali-Vanadin-Kontakt nicht bestätigt werden, obwohl der Arsengehalt bis auf 30 Gew.-% in dem Katalysator angereichert worden war.

Noch eine weitere Ursache der Vergiftungserscheinung 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. Auf diese Mutmaßung hin wurden 2 verschiedene Katalysatoren hergestellt, der eine mit 6, der andere mit 12% Alkali. Diesmal wurden 3 g As₂O₃ stündlich dem Versuchsgas zugesetzt, das wären unter den üblichen Bedingungen durchschnittlich etwa 0,025 g/l = 0,28 Vol.-%.

Tabelle 18.

Temperatur °C	insgesamt zugesetzte Menge As ₂ O ₃	nach h	Umsatz %
Katalysator mit 6% K ₂ O-Gehalt			
435	0	0	97,75
	3	1	97,67
	6	2	95,5
	9	3	91,2
	12	4	83,4
	15	5	75,0
	18	6	64,0
	21	7	49,6
Katalysator mit 12% K ₂ O-Gehalt			
	0	0	97,6
	3	1	97,7
	6	2	96,68
	9	3	95,52
	12	4	94,7
	15	5	92,23
	18	6	90,1
	21	7	87,8

Ein Parallelversuch hatte das gleiche Ergebnis. Daten der Kontaktmasse:

Gewicht vor Gebrauch	Gewicht nach Gebrauch	Gewichtszunahme
	a) mit 6% K ₂ O-Gehalt	
54 g	71 g	17 g
	b) mit 12% K ₂ O-Gehalt	
60 g	79 g	19 g

In Masse a) wurden analytisch 16,3 g As₂O₅, in Masse b) 16,9 g As₂O₅ festgestellt. Der Kontakt hielt also im Falle a) 68%, im Falle b) 74% des Arsens zurück. a) hatte eine vollständig graue Farbe, b) sah dagegen noch gebrauchsfähig grün aus. Auch hier gelangen noch die Regenerationsversuche. Nach 12 h war nach dem oben erwähnten Verfahren die Ausbeute wieder bei a) auf 88,2%, bei b) auf 96,4% gestiegen, nach weiterhin 6 h auf 94,8% bei a), 96,3% Umsatz bei b).

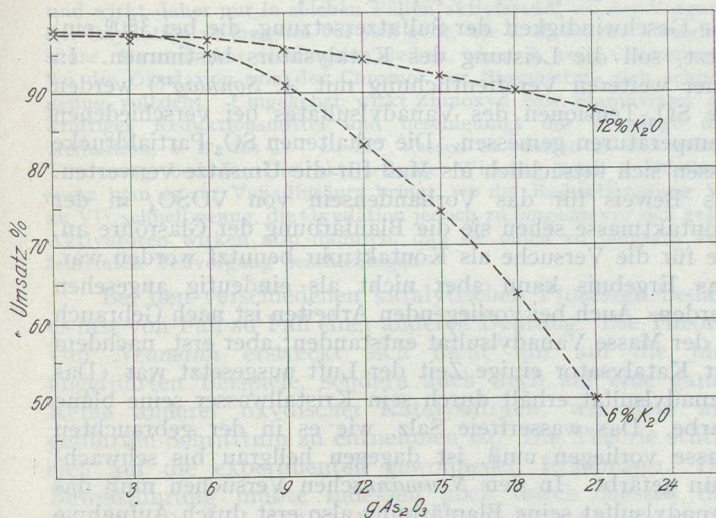


Abb. 5. Abhängigkeit der Arsenvergiftung vom Alkaligehalt.

Die Arsenvergiftung ist also durch Temperatur und Alkaligehalt (Abb. 5) weitestgehend zu beeinflussen. Eine Erklärung der Wirkungsweise des Alkalis wird in einem späteren Abschnitt gegeben.

5. Direkte Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure am Vanadinkontakt.

Die Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefelwasserstoff durch unmittelbare Oxydation am Kontakt kann praktisch nur für Gase mit niedrigem H₂S-Gehalt in Frage kommen. Höhere, z. B. 5%ige Gase, müssen in 2 Stufen zu SO₃ verbrannt werden, um eine allzu große Wärmezunahme am Katalysator zu vermeiden. Die direkte Verbrennung bei einem solchen Gas wäre nur mit starker Kühlung praktisch denkbar. Sollte dagegen ein Gas mit 1–3% H₂S-Gehalt zur Schwefelsäurefabrikation Verwendung finden, würde die Reaktionswärme nicht mehr ausreichen, um das Gas auf die nötigen Temperaturen zu bringen. In einem solchen Fall müßte man zu einer Zusatzheizung greifen oder das Gasgemisch unmittelbar am Vanadin zu Schwefelsäure umsetzen, was hier zum Gegenstand der Untersuchung werden soll.

Die Verbrennungsvorgänge erfolgen, wenn genügend Luftsauerstoff vorhanden ist, nach der bekannten Gleichung:

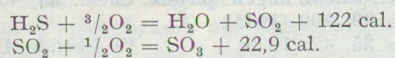


Tabelle 19.

3% H ₂ S, Rest Luft, 100 cm ³ Masse, 2 l/min.	
Temperatur °C	Umsatz %
500	96,1
480	97,4
460	98,38
450	98,4
430	97,7
415	96,3
400	91,5
300	18,2 (Rest SO ₂)
250	52,0 S (Rest SO ₂)
245	46,0 S (Rest H ₂ S)

Die Umsetzung H₂S zu SO₃ erfolgte einwandfrei. Ein Versuch wurde bei 450° 10 Tage lang sich selbst überlassen. Auch hierbei litt die Katalyse keinerlei Schaden. Die Beständigkeit der Vanadinmassen gegen Wasserdampf ist bekannt. Schwefelwasserstoff bleibt auch ohne lähmenden Einfluß, da er sich bereits unter 250° entzündet, also wahrscheinlich vor Eintritt in die Masse oder wenigstens in der obersten Schicht zu SO₂ umgebildet ist.

Der H₂S-Gehalt im Eintrittsgas und der SO₂-Gehalt im Austrittsgas wurden bestimmt, indem das Gas mittels eines Aspirators durch $\frac{n}{10}$ Jodlösung gesaugt wurde. Die Volumkontraktion wurde für die Umsatzrechnung nach folgenden Überlegungen berücksichtigt.

$$\% \text{ H}_2\text{S im Eintrittsgas} = \frac{11 \cdot 100}{\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 11}$$

11 = Volumen des von 10 cm³ $\frac{n}{10}$ J absorbierten H₂S.
 cm³ H₂O + 11 = Volumen der gesamten Gasmenge.
 cm³ H₂O = Volumen des ausgeflossenen Wassers.

% SO₂ im Austrittsgas = (unter Berücksichtigung der Volumkontraktion)

$$\frac{11 \cdot 100}{\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 11 + \frac{(\% \text{ EG} \cdot 2) - (\% \text{ AG} \cdot \frac{1}{3}) \cdot \text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 11}{100}}$$

% EG · 2 = % H₂S im Eintrittsgas; Faktor 2, da das doppelte Volumen Sauerstoff verbraucht wird.



% AG · $\frac{1}{3}$ = % SO₂ im Austrittsgas (ohne Berücksichtigung der Kontraktion); Faktor $\frac{1}{3}$, da H₂S sich nicht 100%ig zu SO₃ umsetzt und der restliche SO₂-Gehalt in Rechnung gezogen werden muß.

$\frac{\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 11}{100}$ = erweitert die Kontraktion von % Gehalt auf gesamtes Gasvolumen

$$\text{Umsatz \%} = 100 - \frac{\% \text{ AG} \cdot 100}{\% \text{ EG}}$$

6. Versuche mit höher konzentriertem Gas.

Neuerdings steht der Technik 100%iges SO₂ aus Sulfidanlagen zur Verfügung. Kokerei- und Röstgase von niederem oder höherem SO₂-Gehalt werden mittels einer Mischung von Xylidin oder Toluidin und Wasser gewaschen, wobei das SO₂ fast völlig absorbiert wird. Durch Erhöhung der Temperatur gelingt es dann, alles Schwefeldioxyd auszutreiben. Es wurde nun untersucht, ob man durch Zusatz von Sauerstoff oder Luft sich dieser Gase in konzentrierter Form zur Schwefelsäurefabrikation bedienen kann.

1. Ein Gas mit 50% SO₂, 50% O₂ wurde zur Untersuchung herangezogen.

Temperatur °C	Umsatz %
2 l/min, 100 cm ³ Masse	
450	70,1
500	68,4
2 l/min, 200 cm ³ Masse	
450	73,7

2. 18% SO₂, 82% Luft.

Temperatur °C	Umsatz %
2 l/min, 100 cm ³ Masse	
450	89,5
2 l/min, 200 cm ³ Masse	
450	92,3

Die Erhöhung der Temperatur hat, wie schon bei 5% SO₂-Gehalt beobachtet wurde, einen Rückgang der

Ausbeute zur Folge. Die doppelte Menge an Katalysatormasse erhöht den Umsatz nur wenig.

Abhängigkeit der Aktivität von der Gasgeschwindigkeit.

Temperatur °C	Strömungsgeschwindigkeit in Liter/min	Umsatz %
450	2	97,8
	4	95,2
	6	92,4
	10	89,6
	20	82,6
	30	77,8
510	40	75,3
	50	73,4
	60	72,1
	10	89,7
	20	84,7
	40	76,8
550	60	75,2
	2	96,7
	4	94,3
	6	92,3
	10	89,4
	20	85,0
550	30	82,1
	40	79,6
	50	77,9
	60	77,2

Die Umsätze werden demnach nicht so stark, wie man vermuten sollte, von der Verweilzeit am Kontakt beeinflusst. Während für einen Gasstrom von 2—10 l eine Temperatur von 450° die günstigsten Ergebnisse aufweist, fördert bei Strömungsgeschwindigkeiten von 10 l/min aufwärts eine Temperaturerhöhung die Aktivität. Die beiden Kurven (Abb. 6) verdeutlichen diese Zusammenhänge.

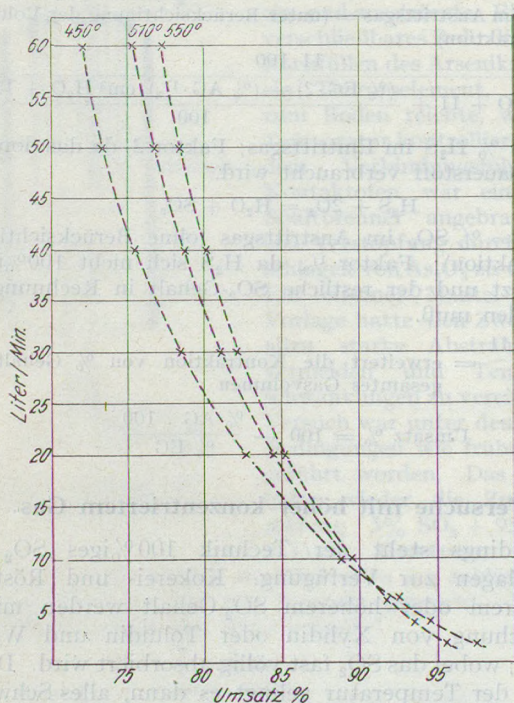
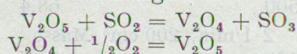


Abb. 6. Abhängigkeit des Umsatzes von der Strömungsgeschwindigkeit bei 450°, 510°, 550°.

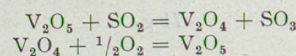
Temperaturen von 450° und höher sind an und für sich dem Kontaktprozeß schädlich, da die Dissoziation von 2SO_3 zu $2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ einen merklichen Ausbeuteverlust zur Folge hat. Demnach wäre es besser, bei einer Temperatur unter 450° zu arbeiten. Aber dann läßt bereits die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichungen



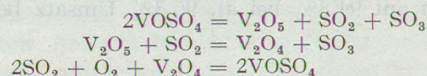
stark nach. Bei geringerer Verweilzeit der Gase am Kontakt, wie es in diesen Versuchen gezeigt wurde, bringt eine Temperatursteigerung also eine bessere Ausbeute mit sich. Das Schwefeltrioxyd wird einerseits bei höherer Strömungsgeschwindigkeit durch Abschrecken vor dem Zerfall geschützt, andererseits verlaufen die erwähnten Reaktionen rascher.

7. Die Wirkungsweise von Aktivatoren auf den Vanadinkontakt.

Die katalytischen Fähigkeiten des Vanadins sind seinem Valenzwechsel und der damit verbundenen Sauerstoffabgabe und -aufnahme zuzuschreiben.



Diese wechselseitige Wirkung ist schon wiederholt festgestellt worden. So haben Koppel und Behrend¹⁶⁾ die Gleichgewichte zwischen V_2O_4 , V_2O_5 , SO_2 und SO_3 im gelösten Zustand untersucht und die Umkehrbarkeit der Reaktionen erkannt. Die für den Kontaktprozeß gültigen Untersuchungen sind B. Neumann^{17, 18)} zu verdanken, der sich ebenfalls den Verlauf wie oben angeben denkt. Als eigentlichen Zwischenreaktionskörper nimmt er das Vanadylsulfat an.



Die Geschwindigkeit der Sulfatzersetzung, die bei 350° einsetzt, soll die Leistung des Katalysators bestimmen. In einer weiteren Veröffentlichung mit A. Sonntag¹⁸⁾ werden die SO_3 -Tensionen des Vanadylsulfates bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die erhaltenen SO_3 -Partialdrucke lassen sich tatsächlich als Maß für die Umsätze verwerten. Als Beweis für das Vorhandensein von VOSO_4 in der Kontaktmasse sehen sie 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 durch sein Kristallwasser seine blaue Farbe. Das wasserfreie Salz, wie es in der gebrauchten Masse vorliegen muß, ist dagegen hellgrau bis schwachgrün 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 hygroskopisch 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 Alkali- 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. Man kann dies leicht nachprüfen, indem man $\text{V}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ unter Stickstoff auf 450° erhitzt, oder bei dieser Temperatur $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ mit SO_2 reduziert. Die entstandenen Produkte sehen trocken und in Lösung blau aus, werden aber langsam an der Luft grün, da sich V^{IV} zu gelbem V^{V} oxydiert. Setzt man dem Sulfat etwas zu viel V_2O_4 zu, ist diese Färbung nicht zu erkennen. Die Masse sieht dann grau aus. Außerdem sind blaue Alkali-Vanadin-Silicat-Verbindungen bekannt. Zur Frage der intermediären VOSO_4 -Bildung wurde auf V_2O_5 , das in einem Schiffchen auf Glaswolle verteilt lag, bei 450° SO_2 und Luft gleichzeitig zur Einwirkung gebracht. Der Versuch wurde 5 h fortgesetzt und dann der Katalysator schnellstmöglich 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 hat sich die Verwendung von Ag-, Na- und K-Vanadaten als äußerst brauchbar erwiesen. Eine größere Anzahl von Kontaktsubstanzen ist von Neumann^{19, 20)} auf

¹⁶⁾ Z. anorg. allg. Chem. 53, 154 [1903].

¹⁷⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 46 [1929].

¹⁸⁾ Ebenda 39, 799 [1933].

¹⁹⁾ Ebenda 35, 42 [1929].

²⁰⁾ Ebenda 41, 591 [1935].

ihre Leistung hin untersucht worden. Ferner hat der Verfasser die Wirkungsweise der aktivierenden Zusätze einer Betrachtung unterzogen und ist zu nachstehenden Schlussfolgerungen gekommen:

„Bei der Schwefelsäurekatalyse findet bei Verwendung von Mischkatalysatoren abwechselnd Reduktion und Oxydation des katalysierenden Oxydes unter gleichzeitiger Abspaltung von SO_3 statt. Bei schlecht wirkenden Kontaktsubstanzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit des Oxydations- oder Reduktionsvorganges bei niederen Temperaturen im Vergleich mit besser wirkenden Kontaktsubstanzen zu gering. Da nun immer der langsamere Vorgang die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges bestimmt, so kann die Gesamtumsetzung beeinflusst und verbessert werden, wenn man dem Katalysator aktivierende Stoffe zusetzt, die die Geschwindigkeit des zu langsam verlaufenden Vorganges vergrößern.

So kann sich das Silber nur als Sauerstoffüberträger betätigen und wirkt daher nur in solchen Fällen aktivierend, wo der Vorgang der Oxydation zu langsam vor sich geht, wie z. B. bei der Vanadinsäure. Es muß aber wirkungslos bleiben, wie z. B. beim Chromoxyd, wo die Oxydation von der Chromo- zur Chromstufe sich schnell genug vollzieht. Umgekehrt wirkt Zinnoxid bzw. Stannooxyd als kräftiges Reduktionsmittel und beschleunigt die Vorgänge der Reduktion, z. B. des Cr^{+++} zu Cr^{++} , dessen Oxydation an sich keiner Förderung bedarf. Die aktivierende Wirkung muß ausbleiben, wenn man es zur Vanadinsäure bringt, wo der Reduktionsgang V^{V} zu V^{IV} schnell genug, die Oxydation jedoch zu langsam vor sich geht. Aktivatoren wirken also dadurch, daß sie einen zu langsam verlaufenden Teilvorgang beschleunigen.“

Bei den verschiedenen katalytischen Prozessen bedarf es fast von Fall zu Fall einer anderen Deutung. Die Theorie von Neumann erstreckt sich nicht nur auf die hier angeführten Beispiele, sondern auch noch auf eine ganze Reihe anderer oxydischer Katalysatoren, wie dem angeführten Schrifttum zu entnehmen ist. Die Theorie stützt sich auf die experimentell gewonnenen Ergebnisse. Die Beweisführung müßte indessen noch durch Messen der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydations- und Reduktionsvorgänge ergänzt werden. In dieser Arbeit interessiert jedoch nur das, was für den Vanadinkontakt zu verwerten ist. Technisch haben sich die Alkali- und Silbervanadate mit guten Ergebnissen durchgesetzt. Die spezifische Wirkung des Silbers und Alkalis muß man nach Neumann in der Eigenschaft suchen, daß diese Basen bei dem zu langsam verlaufenden Oxydationsvorgang von V^{IV} zu V^{V} als Sauerstoffüberträger wirken. Es war nicht anzunehmen, daß Silbervanadat und Alkalinvanadat in dieser Form in der Masse bestehen bleiben. Vermutlich mußten diese Basen unter der Einwirkung der heißen luftfeuchten SO_3 -Dämpfe in Sulfate übergehen. Z. B. wurden einmal Silbervanadat und einmal Kaliumvanadat auf Glaswolle verteilt und bei 450° zur Katalyse herangezogen. Die Versuche wurden 8 Tage sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Frist wurden die Gase in der Apparatur durch Stickstoff verdrängt. Die Temperatur von 450° wurde noch einige Zeit beibehalten, damit, falls sich etwa entgegen obiger Feststellung doch etwas Vanadylsulfat gebildet hätte, dieses sich in SO_2 und SO_3 zersetzen und dieses Gas durch den Stickstoff entfernt werden konnte. 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 zu Beginn der Arbeit erwähnt worden, eine Feststellung, die auch Neumann machte, daß die volle Aktivität des Katalysators erst nach längerer Versuchsdauer sich auswirkt. Mit dem Fortschreiten der Sulfatbildung nämlich steigt auch der Umsatz. Ähnliche Erfahrungen sind, wie allgemein bekannt, bei der Verwendung von Pyritabbrand als Schwefelsäurekatalysator gemacht worden. Die volle Leistung tritt erst allmählich

auf, bis sich ein kleiner Teil sulfatisiert hat. Setzt man von vornherein geringe Mengen Eisensulfat zu, erzielt man alsbald eine volle Wirkung. Es wäre deshalb bei der Herstellung von Kontaktmassen von Vorteil, die Aktivatoren, z. B. Silber, Natrium, Kalium, von vornherein als Sulfate zuzusetzen, damit man schon bei Beginn der Katalyse den bestmöglichen Nutzeffekt verzeichnen kann. Neumann sagt, daß die aktivierende Wirkung von Silber, Natrium usw. auf der Fähigkeit beruhe, Sauerstoff auf V_2O_4 übertragen zu können. Damit soll die Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 beschleunigt werden, während die Reduktion ausreichend schnell verlaufen soll.

Dieser Auffassung kann auf Grund nachstehender Untersuchung nicht zugestimmt werden. Durch die Sulfatbildung wird nicht nur die Oxydations-, sondern auch die Reduktionsgeschwindigkeit um ein Vielfaches beschleunigt.

Experimentell wurde so vorgegangen: In ein Porzellanrohr, das mit Asbestkordel abgedichtet in einem Röhrenofen lag, wurden 2 geräumige Schiffchen eingebracht. Beide enthielten jedesmal 0,02 g V_2O_5 . Es wurde dann entweder eine der beiden Proben mit einem Überschuß an Sulfat gut vermischt und gegen das reine V_2O_5 verglichen, oder aber es wurden in beiden Schiffchen verschiedene Sulfatzusätze gleichzeitig auf ihre reaktionsbeschleunigende Wirkung untersucht. Bei 450° wurde ein lebhafter Strom von Stickstoff mit 10% SO_2 durch das Rohr geschickt. Nach genau 5 min wurde die SO_2 -Zufuhr eingestellt und das Rohr aus dem Ofen genommen. Bis zum Erkalten wurde weiter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Die beiden Proben wurden dann unter Stickstoff in verd. Schwefelsäure gelöst und in der Siedehitze der V_2O_4 -Gehalt mit $\frac{n}{100}$ KMnO_4 titriert. Die näheren Ergebnisse enthält die Aufstellung:

Versuchsdauer jedesmal 5 min.

Eingewogene Menge $\text{V}_2\text{O}_5 = 0,02$ g; Sulfat wurde immer im Überschuß zugesetzt.

In Spalte I sind die verschiedenen Mischungen eingereiht, die paarweise zur Untersuchung kamen.

Spalte II gibt die bei der Titration mit $\frac{n}{100}$ KMnO_4 verbrauchten Kubikzentimeter.

Spalte III gibt die Reaktionsgeschwindigkeiten in Prozent, wobei die höchste von $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$ zu 100% gewählt war.

	I	II	III
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$	20,0	19,8	100%
$\text{V}_2\text{O}_5 \dots$	1,1	1,0	5%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \dots$	16,8	15,9	87%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$	19,4	18,3	100%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \dots$	16,8	15,9	87%
$\text{V}_2\text{O}_5 \dots$	1,0	0,9	5%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \dots$	16,5	16,6	89%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$	18,5	18,7	100%
$2\text{KVO}_3 \dots$	10,6	10,2	54%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4 \dots$	19,8	19,0	100%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \dots$	15,9	16,6	86%
$\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Ag}_2\text{SO}_4 \dots$	16,4	16,8	89%

Wir sehen, daß sich die mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur gewonnenen Ergebnisse ganz gut vergleichen lassen. Die Reduktionsgeschwindigkeit des Vanadinpentoxyds wird durch Zusatz von Kaliumsulfat etwa 20mal gesteigert. Bei Mischungen mit Natriumsulfat oder dem isomorphen Silbersulfat beträgt die Geschwindigkeit etwa 87—89% des mit K_2SO_4 -Zusatz erzielten Wertes. Verwendet man reines KVO_3 , so verläuft die Reaktion nur halb so schnell wie nach der Sulfatisierung. Bei Wiederholung des Versuches ließ sich in der Substanz bereits nach 5 min Sulfatbildung nachweisen, so daß die absolute Reduktionsgeschwindigkeit von KVO_3 wahrscheinlich noch geringer ist.

Zur Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit wurden immer 0,018 g V_2O_4 eingewogen, das durch Reduktion von V_2O_5 mit SO_2 dargestellt worden war. Ein Luftstrom wurde 5 min bei 450° durch das Rohr geschickt, der dann durch Stickstoff verdrängt wurde. Das Porzellanrohr wurde aus dem Ofen genommen und nach dem Erkalten der restliche

V₂O₄-Gehalt wieder durch Titration mit $\frac{n}{100}$ KMnO₄ ermittelt. Die Bedeutung von Spalte I, II und III ist der vorangehenden Aufstellung angepaßt.

	I	II	III
V ₂ O ₄ + K ₂ SO ₄ ...	11,7	11,6	100%
V ₂ O ₄ + Ag ₂ SO ₄ ...	20,2	20,4	(25%)
V ₂ O ₄ + K ₂ SO ₄ ...	12,1	11,8	100%
V ₂ O ₄ + Na ₂ SO ₄ ...	17,7	17,6	45%
V ₂ O ₄	15,3	15,5	35%
V ₂ O ₄ + K ₂ SO ₄ ...	3,7	3,5	100%

Die Zahlen in Spalte II sind von 22,2 abzuziehen, da 0,018 g V₂O₄ gerade 22,2 cm³ $\frac{n}{100}$ KMnO₄ verbrauchen.

Auch die Oxydationsgeschwindigkeit wird durch Sulfatzusatz beschleunigt. So verursacht K₂SO₄ eine Geschwindigkeitszunahme um das Dreifache. Die Werte des Ag₂SO₄ sind nicht vergleichbar, da dieses Salz bei diesen Temperaturen sich zu zersetzen beginnt. Um einen Anhaltspunkt über das Verhältnis der Oxydations- zur Reduktionsgeschwindigkeit zu erhalten, wurden einige orientierende Versuche vorgenommen. 2 Porzellanrohre wurden nebeneinander in einen Röhrenofen gebracht und dann bei 450° gleichzeitig die bereits geschilderten gegenläufigen Versuche über die Reduktions- und Oxydationsgeschwindigkeit ausgeführt. Es ergab sich, daß bei dem Valenzwechsel der reinen Oxyde die Oxydationsgeschwindigkeit, die Reduktionsgeschwindigkeit bei 450° um etwa das Zwei- bis Dreifache übertrifft. Waren beide Proben mit K₂SO₄ vermischt, so betrug 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 in stärkerem Maße als die Reduktionsgeschwindigkeit. Bei 500° waren in beiden Proben ungefähr gleiche Mengen umgesetzt. Der Valenzwechsel ging also in beiden Richtungen mit gleicher Stärke vor sich.

Durch das unverhältnismäßig starke Ansteigen der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Temperatur läßt sich eine weitere Deutung für das Nachlassen der früher geschilderten Vergiftungserscheinungen des Kontaktes geben. Ein Abklingen der Katalyse war beim Einwirken von reduzierenden Gasbestandteilen auf die Kontaktmasse, entweder unmittelbar oder über die gasförmigen Reaktionsprodukte festgestellt worden. Bei längerer Versuchsdauer ließ sich ein Überwiegen des Gehaltes an V₂O₄ als Vergiftungsmerkmal feststellen, und zwar bei 435°, der für den Kontaktprozeß an und für sich günstigsten Temperatur. Bei 500° traten diese Lähmungserscheinungen gemäßiger auf. Die Ursache dafür ist neben den früher geschilderten Teilvorgängen auch in dieser neuen Erscheinung zu suchen. Die Oxydationsgeschwindigkeit, die bei 450° hinter der Reduktionsgeschwindigkeit zurücksteht, wächst mit der Temperatur viel schneller und gleicht so den reduzierenden Einfluß von Gasbestandteilen aus. Bei Zusatz von As₂O₃ erfuhr die Oxydationsgeschwindigkeit durch die Reaktion $As_2O_3 + 2V_2O_5 = 2V_2O_4 + As_2O_5$ eine Hemmung. Die Reduktionsgeschwindigkeit wurde, wie zu erwarten, durch diese Beimischung gefördert. As₂O₅ verzögerte oder förderte, wenn Sulfat im Überschuß vorhanden war, keinen der beiden Vorgänge. War der Zusatz von K₂SO₄ knapp bemessen, wurden in beiden Richtungen die Reaktionen verzögert. Das As₂O₅ bildet mit V₂O₅ und den verwendeten Sulfaten feste Lösungen oder Mischkristalle. Mit steigendem Gehalt an As₂O₅ wird die Löslichkeit des V₂O₅ in den Sulfaten zurückgedrängt. Damit muß man die verschiedene Giftfestigkeit gegen Arsenik bei wechselndem Kaliumgehalt der Kontaktmassen erklären.

Diese letzteren orientierenden Versuche lassen sich als Methode zur Beurteilung von Aktivatoren des

Vanadinkatalysators verwerten. Gelingt es durch Beimischung eines anderen Sulfates oder durch Zusatz von mehreren gleichzeitig zum Vanadinoxid eine Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, die bei gleicher Temperatur die Mischung mit K₂SO₄ übertrifft oder ihr bei niedrigerer Temperatur gleichkommt, so wären von dieser neuen Masse günstigere Ergebnisse zu erwarten.

Zusammenfassung.

1. Es wird einleitend ein Kontaktofen mit Vorwärmung beschrieben, mit dem Ausbeuten von 98% erzielt wurden, wobei die experimentellen Bedingungen den technischen Voraussetzungen angepaßt waren.

2. Bei einem CO-Gehalt der Gase von 5% sank bald der Umsatz auf 83%. Die lähmende Wirkung des Kohlenoxyds konnte auf einer Reduktion der Vanadinoxide zu niederen Stufen beruhen. An reinen Oxyden wurde diese Möglichkeit untersucht und der Verbrennungsgrad des CO am Vanadin festgestellt. Die Reaktion $2CO \rightarrow C + CO_2$ wurde ebenfalls als mögliche Ursache für das Abklingen der Katalyse überprüft. Weiterhin ließ sich eine starke Reduktionswirkung des CO auf SO₂ und SO₃ beobachten, die zur Bildung von S + COS führte. Es wurde in diesem Rahmen noch folgende Gleichung $SO_2 + CO_2 \rightarrow SO_3 + CO$ bei 400–500° verfolgt. Von den besprochenen Vergiftungsmöglichkeiten konnte nur die Reduktionswirkung des CO auf SO₂ + SO₃ verantwortlich gemacht werden. Das Verhältnis von V₂O₄ zu V₂O₅ in der Kontaktmasse, das gemäß der wechselnden Reaktionsfolge $V_2O_5 + SO_2 \rightarrow V_2O_4 + SO_3$; $V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow V_2O_5$ als ein ganz bestimmtes zur erforderlichen Höchstaktivität angenommen werden muß, ist durch diesen neuen reduzierenden Faktor nach V₂O₄ hin verschoben worden, äußerlich erkenntlich an der grauen Farbe der Masse, die ganz der des reinen V₂O₄ glich. Da bei 435°, der günstigsten Kontakttemperatur, das CO nur zu 16%, bei 500° dagegen zu 93% verbrennt, war zu folgern, daß bei dieser Temperatur die Reduktionswirkung gemilderter in Erscheinung tritt. Bei einem zweiten Versuch bei 500° ging, wie vermutet, die Ausbeute nach einer Dauer von 40 h nur auf 94,5% zurück, um sich dann konstant zu halten.

3. Die Einwirkung von Wasserstoff auf den Kontaktprozeß führte ebenfalls zu einer Lähmung der Katalyse. Es wurden entsprechende Untersuchungen ausgeführt und als Ursache der Vergiftung die Reduktion von SO₂ durch Wasserstoff festgestellt.

4. Die Anwesenheit von Ammoniak im Versuchsgas blieb ohne Einfluß auf den Kontaktprozeß. Bei niederen Temperaturen verbrannte NH₃ zu N₂ und H₂O. Bei 400° war die Menge des unzersetzt gebliebenen NH₃ sehr klein. Ab 650° führte die Oxydation in der Hauptsache zu Stickoxyden. Durch Änderung der Temperaturen und der Verweilzeit der Gase am Kontakt konnte die Oxydation weitestgehend beeinflußt werden.

5. Der Katalysator erfuhr durch Arsenik eine Schädigung. As₂O₃ oxydierte sich zu As₂O₅, und zwar teils an der Luft und teils unter Reduktion des V₂O₅. Der letzte Vorgang ging bei 435° bedeutend schneller vor sich als der erste, so daß der V₂O₄-Gehalt in der Masse bald überwog. Es wurde gezeigt, daß die Vergiftung von Temperatur und Alkaligehalt der Masse abhängig ist; die chemischen Gründe wurden angeführt.

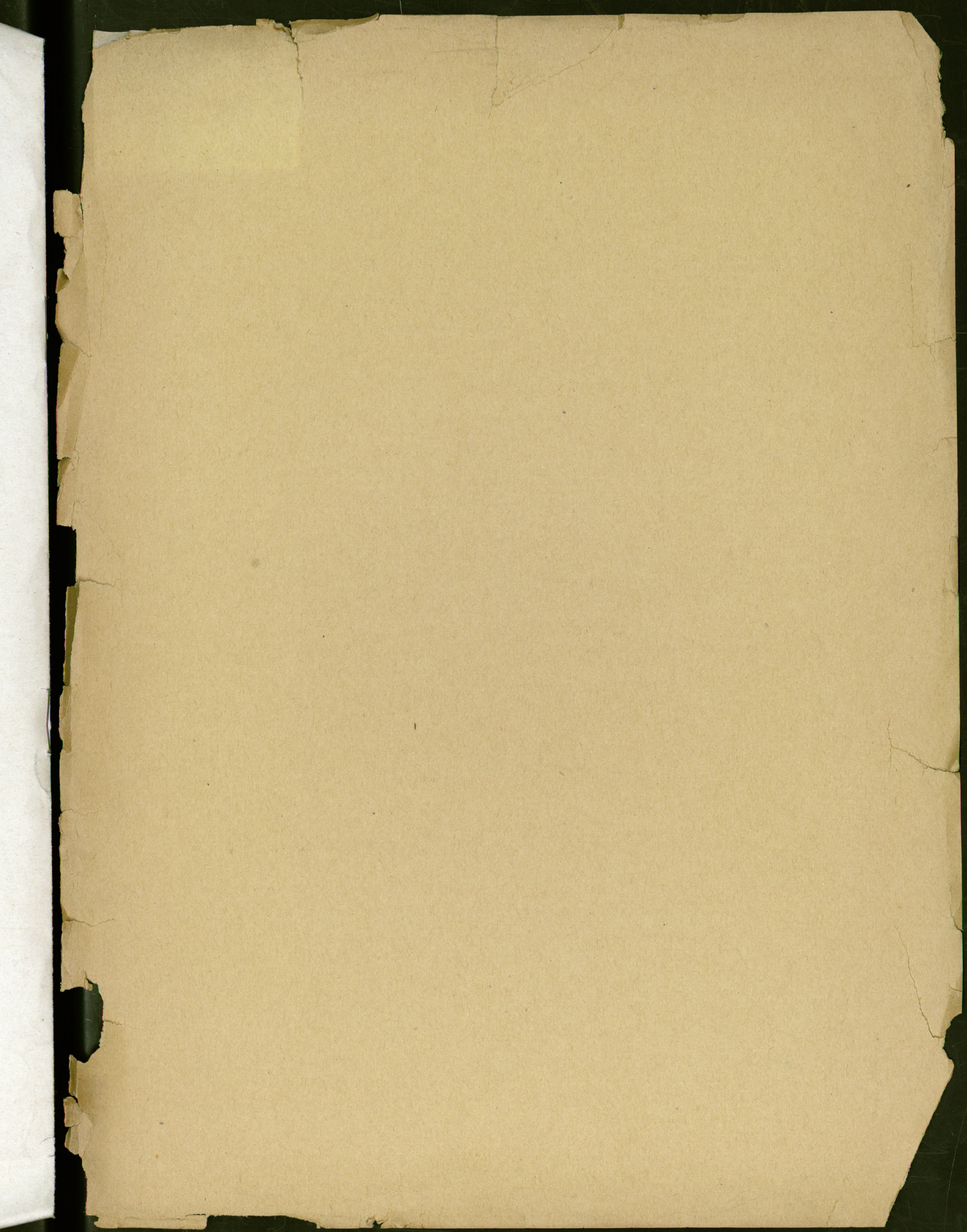
6. Schwefelwasserstoff wurde unmittelbar zu Schwefelsäure katalysiert. Zur Berechnung der Umsätze wurde eine Formel entwickelt, die die Kontraktion des Gasvolumens bei der Verbrennung berücksichtigt.

7. Es wurden Versuche mit höher konzentrierten Gasen und gesteigerter Gasgeschwindigkeit bis zu 60 l/min wiedergegeben. Eine Erhöhung der Temperatur, die an und für sich der Katalyse infolge des zunehmenden Dissoziationsgrades des SO_3 schadet, hob die Umsätze bei großen Gasgeschwindigkeiten. Einerseits steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur, andererseits werden die Reaktionsprodukte durch Abschrecken vor dem Zerfall bewahrt.

8. Die aktivierende Wirkung des Kations bei Verwendung von Silber- und Natriumvanadat usw. schrieb man der Fähigkeit zu, Sauerstoff übertragen zu können. Damit sollte der Oxydationsvorgang, der an sich zu langsam verläuft, beschleunigt werden. Es wurde gezeigt, daß die Aktivatoren in Sulfate übergehen. Mit diesen bilden die

Vanadinoxyde Lösungen oder Mischkristalle und fördern in diesem Zustand den mit Sauerstoffaufnahme und -abgabe verbundenen Valenzwechsel um ein Vielfaches in beiden Richtungen. Die aktivierende Kraft der verschiedenen Sulfate wurde im Oxydations- und Reduktionsgang miteinander verglichen und das Verhältnis der Oxydations- zur Reduktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Die Dissertation wurde in dem Laboratorium der Metallgesellschaft A.-G. zu Frankfurt a. M. ausgeführt. Den Herren Prof. Dr. *C. Frhr. von Girsewald* und Dr. *W. Siecke* bin ich für Stellung des Themas und ihr Interesse am Fortgang der Arbeit zu Dank verpflichtet.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA

III

38253

Politechniki Gdańskiej